COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 MARS 1901,

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse l'ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. *Humbert* dans la Section de Géométrie, en remplacement de M. *Ch. Hermite*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Humbert** prend place parmi ses Confrères.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur les métaux égyptiens : Présence du platine parmi les caractères d'une inscription hiéroglyphique;* par M. **Berthelot**.

« J'ai eu occasion d'étudier dans ces derniers temps un étui métallique, couvert d'inscriptions hiéroglyphiques, confié à mon examen par M. Bene-

dite, Conservateur adjoint des antiquités égyptiennes au musée du Louvre. Cet objet a été trouvé à Thèbes. Il a été dédié par la reine Shapenapit, fille du roi Psamnetik I[er] (VII[e] siècle avant notre ère). Il est couvert d'inscriptions et de dessins en or sur l'une des faces, en argent sur l'autre.

» L'étude de cet objet soulève de nombreux problèmes, tant au point de vue de l'analyse chimique appliquée à l'archéologie, et des altérations produites par le temps, qu'à celui de la technique antique de ses constructeurs; spécialement en ce qui touche les procédés employés pour la fabrication des enduits et l'incrustation des dessins et caractères. Je les discute dans le Mémoire détaillé, qui va paraître dans les *Annales de Chimie et de Physique;* mais il me paraît intéressant d'en extraire un paragraphe relatif à la découverte du platine, constitutif de l'un des caractères hiéroglyphiques soumis à mes analyses.

» Il s'agit d'un métal particulier, à couleur d'argent, élément d'un caractère linéaire, détaché des Tableaux d'inscriptions hiéroglyphiques. Je l'avais pris d'abord pour de l'argent, à cause de sa couleur; mais ses propriétés chimiques sont bien différentes.

» C'est aussi un métal battu, de dimensions comparables aux autres filets et caractères, dimensions déterminées à l'aide du palmer et qui sont à peu près constantes pour chaque classe de ces caractères. Pour celui dont je parle en ce moment, elles étaient égales à 5^{mm} en longueur, $0^{mm},55$ en largeur, $0^{mm},23$ (après un premier traitement à l'eau régale) en épaisseur. Je crois devoir donner le détail des opérations auxquelles il a été soumis, afin de ne laisser aucun doute :

» Cette lamelle a été traitée d'abord par l'acide azotique bouillant, sans être aucunement attaquée, comme l'argent aurait dû l'être. Surpris, j'ajoutai à l'acide deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, de façon à obtenir de l'eau régale, et je portai le tout à l'ébullition. Dans ces conditions, l'or pur et les alliages d'or et d'argent sont rapidement détruits. Une légère attaque se produisit en effet; mais la lamelle ne diminua guère, même en maintenant le tube au bain-marie à 100°, pendant près d'une heure, conditions où des objets de platine pur de même épaisseur seraient dissous, comme il est facile de le vérifier. L'eau régale a dissous, en effet, en petite quantité, du chlorure de platine jaune, dont le mélange avec une solution de chlorure de potassium fournit sous le microscope des grains rouges cristallins. Mais le métal avait résisté, à la façon de certains minerais de platine, riches en iridium et autres congénères.

» Après un nouveau traitement semblable, la lamelle de ce métal, d'une

résistance chimique exceptionnelle, fut chauffée au rouge vif pendant dix minutes sur la lampe d'émailleur, dans un petit creuset de porcelaine, avec addition d'azotate de potassium, lequel se décomposait avec vivacité. La lamelle fut très notablement attaquée. Cependant une grande partie résista encore, sans manifester aucune fusion, tout en reprenant un vif éclat argentin, qu'elle avait en partie perdu. Le mélange d'alcali et d'azotite, demeuré dans le creuset, avait pris une teinte verdâtre (iridium?).

» L'attaque avait été notable : car l'épaisseur de la lamelle, à la suite de ce traitement, s'est trouvée réduite à $0^{mm},06$. Ses bords étaient devenus irréguliers et comme déchiquetés. Après lavages à l'eau, nouvelle ébullition avec l'eau régale; nouvelle attaque, encore incomplète; le métal avait encore perdu son poli et se trouvait recouvert d'un enduit rugueux et gris jaunâtre. La dissolution chlorhydronitrique contenait du platine et un peu d'or [1]. La portion du métal inattaqué a repris son éclat sous le pilon, dans un mortier d'agate; mais il en restait trop peu pour pousser plus loin.

» Si j'ai cru devoir donner le détail un peu minutieux de ces observations, c'est afin de bien préciser la résistance singulière aux réactifs d'une lamelle métallique, dont le poids initial ne dépassait pas 5^{mgr} à 6^{mgr}. Cette résistance surpasse non seulement celle de l'or, mais celle du platine pur. Elle accuse l'existence d'un alliage complexe, renfermant plusieurs des métaux de la mine de platine, sans préjudice d'un peu d'or d'ailleurs. Elle a été préparée, sans doute, avec un minerai natif d'alluvion, rare et exceptionnel, susceptible d'être rencontré en même temps que l'or natif, comme le savent les minéralogistes. Il aura peut-être été confondu avec l'argent par les anciens Égyptiens; car il a été réduit en feuilles régulières au marteau, comme ils avaient coutume de faire pour les pépites d'or qui l'accompagnaient. C'est ce que semblent prouver les dimensions et la régularité de la lamelle présente, dimensions et formes comparables à celles des autres lamelles d'or et d'argent de notre inscription.

» Il est douteux que les opérateurs aient mis à part et soumis à des traitements spéciaux un minerai dont ils n'auraient pas remarqué le caractère exceptionnel. S'ils en avaient rencontré fréquemment des échantillons, ils les auraient distingués, en raison de l'infusibilité et de l'inaltérabilité du métal, comparé à l'argent. Il y a là une énigme, qui sera éclaircie seulement le jour où des échantillons de ce genre, avec affec-

---

(1) Vérifié par la formation du pourpre de Cassius.

tation hiératique ou artistique spéciale, auront été rencontrés parmi les métaux égyptiens.

» Pour savoir si les dessins et inscriptions de l'étui en renfermaient plusieurs échantillons, il eût été nécessaire d'en traiter et d'en dissoudre une grande partie; ce qui aurait exigé le sacrifice d'un objet archéologique précieux. J'avais pensé un instant aux étoiles métalliques existant au sommet de l'objet (et qui figurent le ciel) : mais celle que j'ai détachée s'est trouvée simplement constituée par de l'argent.

» Je ne crois pas que le platine ait été observé jusqu'ici parmi les métaux provenant de l'Égypte, ni même de l'antiquité. On n'en a signalé d'ailleurs ni dans l'Afrique, ni dans l'Arabie : ses minerais un peu abondants appartiennent à de tout autres régions, à l'Oural et à la Sibérie notamment. Mais on l'a reconnu dans des alluvions aurifères et stannifères en Irlande, en Bretagne et dans le Rhin, en Laponie, en Transylvanie, etc. Il y en avait probablement des échantillons dans les alluvions de la Nubie, ou des régions supérieures des vallées du Nil et de ses affluents. »

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les relations électrochimiques des états allotropiques des métaux et de l'argent en particulier*. Note de **M. Berthelot.**

« L'étude des états allotropiques de l'argent, signalés dans mes dernières Communications à l'Académie ([1]), m'a conduit à examiner leurs relations électrochimiques. En raison de la nécessité de certains travaux, traduits par des dégagements de chaleur sensibles, pour passer d'un état à l'autre, la théorie indique la possibilité de développer entre eux un courant électrique. Pour m'en assurer, j'ai employé le procédé connu, qui consiste à former avec le métal, pris sous deux de ses états, des électrodes, immergés dans une solution d'azotate d'argent au dixième, à une température constante. La communication entre les électrodes était établie par des fils d'argent pur et un galvanomètre d'Arsonval très sensible.

» J'ai vérifié d'abord qu'en opposant l'un à l'autre : soit deux fils d'argent pur, soit un fil d'argent et de l'argent pur battu en feuilles minces, il ne se développe absolument aucun courant. Cela fait, j'ai opposé à l'argent en

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXII, 307; 1901.

feuilles (argent amorphe), en opérant chaque fois dans un vase distinct, les quatre états allotropiques du même métal définis par mes recherches : argent modifié par l'action de l'oxygène, vers 550° ; argent précipité par le cuivre, non chauffé ; le même chauffé ensuite ; argent cristallisé.

» J'ai observé dans tous les cas la production immédiate d'un courant; l'argent battu en feuilles, jouant le rôle positif vis-à-vis des autres variétés : ce qui est conforme au signe thermique des chaleurs de transformation, cet argent en feuilles étant celui qui possède la plus forte chaleur d'oxydation. Ainsi l'opposition de deux états différents du même métal donne naissance à une petite pile.

» Cependant le courant ainsi développé ne reste pas constant. Après une première impulsion assez énergique, la déviation baisse rapidement en moins d'une minute, jusqu'à une valeur presque fixe. Puis cette valeur diminue plus lentement, peu à peu et, au bout de quatre à cinq minntes, l'aiguille est retournée au zéro.

» Il en résulte que la surface des deux échantillons métalliques paraît être devenue identique, par suite de la précipitation sur l'un des électrodes d'une couche d'argent possédant un état identique avec celui de l'autre électrode; peut-être aussi par l'effet d'une transformation superficielle de l'un des électrodes, déterminée par l'action de l'électricité : l'un et l'autre de ces phénomènes ayant pour conséquence la disparition du courant.

» C'est ici le lieu de rappeler que le courant électrique, suivant les conditions de son action, détermine la précipitation d'un même métal sous des états différents.

» Par exemple à l'état cristallisé, ou tout au moins non adhérent à la surface d'un métal, identique ou différent, employé comme électrode.

» Ou bien à l'état amorphe, adhérent en couche continue et brillante; effet qu'on a surtout pour but de réaliser dans les opérations industrielles d'argenture, de dorure, de cuivrage, de plombage, d'étamage, de nickelure, de ferrure, etc.

» La rapide variation de potentiel, observée dans les essais précédents, laissait peu d'espoir d'arriver à une détermination exacte de la force électromotrice, développée entre les deux électrodes constitués par deux états différents de l'argent. J'ai cependant fait quelques essais pour la mesurer par la méthode connue d'opposition avec le dispositif de M. Bouty. Malgré la courte durée de chaque passage du courant dans ce procédé, je n'ai pas réussi à mesurer ainsi des valeurs précises.

» La difficulté, dans ces conditions, est augmentée par une circonstance spéciale qu'il est utile de signaler, à savoir le mélange inévitable de chaque état allotropique de l'argent avec de petites quantités d'argent amorphe. En effet, la modification de l'argent en feuilles, chauffé dans une atmosphère d'oxygène vers 550°, exige un temps considérable. Il est nécessaire, après chauffage, d'opérer un triage à la pince des feuilles d'argent non désagrégées; triage qui n'est jamais complet. De même, l'argent non adhérent, précipité par le cuivre, ou obtenu cristallisé par électrolyse proprement dite, est toujours mélangé avec quelque dose d'argent susceptible d'adhérence et possédant dès lors l'état amorphe.

» Lorsque l'on a opéré de façon à rendre ces doses aussi petites que possible, les mesures calorimétriques n'en sont affectées que dans une faible mesure. Mais il n'en est pas de même des forces électromotrices, influencées surtout, comme je l'ai dit plus haut, par l'état sous lequel l'argent redissous à un pôle se précipite à l'autre pôle. »

PHYSIQUE. — *Sur la radio-activité secondaire.* Note de M. Henri Becquerel.

» Dès le début de mes recherches sur le rayonnement de l'uranium, j'avais observé qu'en plaçant sur une plaque photographique une parcelle d'un composé de ce métal, et en la couvrant d'une petite cloche de verre ou de métal, on obtenait une impression sensiblement uniforme correspondant à la projection de la surface de la cloche. Plus tard ([1]), en étudiant le même phénomène produit par le rayonnement du radium, j'ai reconnu qu'il était le résultat d'un rayonnement secondaire provoqué par le rayonnement incident.

» Tous les corps recevant le rayonnement des corps radio-actifs émettent ainsi un rayonnement secondaire qui impressionne une plaque photographique à une petite distance des points frappés.

» Le rayonnement du radium et celui de l'uranium provoquent ce rayonnement secondaire avec une intensité relativement grande qui paraît en rapport avec l'intensité de leur radio-activité. Le polonium produit le même phénomène avec une intensité très faible si on la compare à celle du rayonnement direct qu'il émet.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 771; 27 mars 1899.

» L'émission des corps radio-actifs comprend plusieurs ordres de phénomènes parmi lesquels on distingue une émanation gazeuse et un rayonnement.

» L'émanation, qui provoque la radio-activité induite, est arrêté par le verre ou le mica. Nous ne nous occuperons ici que du rayonnement.

» Le rayonnement comprend : 1° une partie non déviable par un champ magnétique, et très absorbable; 2° une partie déviable par un aimant, dont la nature paraît identique à celle des rayons cathodiques et qui, dans un champ magnétique, se disperse en faisceaux animés de différentes vitesses de translation; 3° une partie non déviable par un champ magnétique, et très pénétrante.

» On peut se proposer de rechercher si les trois espèces de rayonnement donnent des rayons secondaires, et si la nature de ceux-ci dépend de celle des rayons excitateurs. Les expériences que j'ai entreprises sur ces divers points ne m'ont pas encore donné la solution complète de ces questions; elles ont cependant permis d'établir un certain nombre de faits intéressants.

» 1. *Rayonnement non déviable et très absorbable.* — Cette partie du rayonnement du radium donne en peu de temps une impression photographique intense, au travers d'une lame mince d'aluminium couvrant la matière active, mais elle ne paraît provoquer qu'un rayonnement secondaire très faible; il est du reste difficile de séparer cette partie absorbable de la partie très pénétrante du rayonnement, autrement que par le temps de pose qui, pour la partie pénétrante, est très long. Le polonium, qui n'émet pas de rayons déviables, et dont le rayonnement direct intense est arrêté par une feuille de papier, provoque des rayons secondaires faibles; mais comme la pose doit être longue pour donner un effet appréciable, on ne peut encore faire la part des deux espèces de rayonnements non déviables.

» 2. *Rayonnement déviable.* — Le rayonnement déviable est dispersé par un champ magnétique en rayons de vitesses différentes. J'ai étudié en détail (¹) ce phénomène et j'ai reconnu que les rayons inégalement déviables étaient inégalement pénétrants. Les rayons les plus déviés et les plus lents sont les plus absorbés. Les plus pénétrants sont ceux qui sont les moins déviés, et ont la plus grande vitesse; comme ils traversent les corps avec une faible absorption, ils ne produisent que de faibles actions chimiques ou physiques qui ne peuvent donner aucune indication sur leur intensité véritable; c'est ainsi que se comporteraient, par exemple, des

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 206 et 207.

rayons lumineux rouges intenses qui traverseraient, sans l'impressionner, une plaque photographique. Le produit $H\rho$ de l'intensité du champ par le rayon de courbure de chaque trajectoire peut servir à caractériser chaque espèce de rayonnement déviable. Les rayons dont le produit $H\rho$ est inférieur à 650 (C.G.S.) sont arrêtés par le papier. Au travers du papier noir l'impression maximum correspond à environ $H\rho = 1400$; elle diminue vers 2000 pour devenir faible à partir de 3900; à cette impression faible correspondent des rayons très pénétrants qui, pour $H\rho = 5000$, impressionnent au travers d'une épaisseur de verre de $1^{mm}, 5$ une seconde plaque photographique placée au-dessous de la première. Les rayons déviables dont le produit $H\rho$ est inférieur à 3000 n'impressionnent pas cette deuxième plaque.

» Les rayons déviables provoquent des rayons secondaires avec une intensité qui paraît d'autant plus grande qu'ils sont plus déviables et en même temps plus absorbés. J'avais déjà signalé ce fait. Les expériences suivantes en donnent une nouvelle démonstration.

» Dans le champ horizontal d'un aimant permanent, on dispose parallèlement aux lignes de force une petite cuve linéaire contenant du radium, puis, au-dessus, normalement au champ, une plaque photographique verticale enveloppée de papier noir. Du côté opposé à celui de la déviation, un écran métallique épais arrête les rayons déviables qui pourraient venir latéralement impressionner la plaque. Le rayonnement se compose alors d'un faisceau non dévié qui rase l'écran et atteint la plaque, puis d'un faisceau dévié. On reçoit le rayonnement sur une première lame de plomb de 1^{mm} environ d'épaisseur, courbée suivant une circonférence centrée sur la source et percée de trous; cette lame touche par sa tranche la plaque photographique enveloppée de papier noir. Derrière cette lame de plomb, à 1^{cm} environ, on en a disposé une seconde, plus mince et concentrique à la première. En développant l'épreuve après plusieurs jours de pose, on constate, d'une part, que les rayons non déviables donnent des impressions d'une rectilignité parfaite sous forme de traits qui peuvent être extrêmement fins et qu'ils excitent un rayonnement secondaire; d'autre part, que les rayons déviables excitent un rayonnement secondaire donnant des impressions d'autant plus intenses que les rayons excitateurs sont plus déviables. Cette expérience, disposée pour rechercher si les rayons secondaires étaient déviables, a montré seulement une impression diffuse autour des points frappés par le rayonnement direct; cependant l'émission secondaire provoquée sur la deuxième surface de la seconde lame de

plomb par les rayons qui ont traversé les trous de la première, paraît entraînée dans le même sens que les rayons incidents.

» Une autre expérience consiste à disposer dans un champ magnétique, parallèlement l'une au-dessus de l'autre, à quelques millimètres de distance deux plaques photographiques enveloppées de papier noir, et dont les gélatines sont tournées l'une vers l'autre. Sur le verre de la plaque supérieure on place la source radio-active, et sur la gélatine de la plaque inférieure, une petite bande de plomb. La partie pénétrante du rayonnement dévié traverse le verre de la plaque supérieure et vient exciter sur la bande de plomb des rayons secondaires qui impressionnent à distance la plaque supérieure. On aurait pu obtenir sur la plaque inférieure une impression due à des rayons secondaires déviables ramenés sur celle-ci, mais l'expérience n'a pas manifesté ce phénomène.

» *Rayonnement non déviable très pénétrant.* — Les rayons très pénétrants du radium ont été signalés pour la première fois avec leur caractère de non-déviabilité par M. Villard ([1]). D'autre part, j'avais déjà ([2]) appelé l'attention sur la pénétration de certains rayons qui dans mes expériences impressionnaient une plaque photographique au travers du fond d'une petite cuve en plomb.

» En répétant ces expériences avec plusieurs plaques photographiques superposées, on observe que les rayons qui ont traversé le fond de la cuve de plomb traversent plusieurs lames de verre de $1^{mm},5$ d'épaisseur chacune, et qu'ils ne sont pas déviés par un champ magnétique.

» J'ai montré récemment ([3]) que ce rayonnement non déviable et très pénétrant, filtré par une épaisseur de métal (plomb, cuivre) de 1^{cm} environ, donne naissance à des phénomènes secondaires intenses. Non seulement il excite la première surface des corps qu'il rencontre, mais encore, si ceux-ci ne sont pas trop épais, il les traverse et excite sur la seconde face un rayonnement secondaire moins pénétrant et plus absorbable que le rayonnement incident. Ce rayonnement étant plus absorbable impressionne une plaque photographique avec une intensité relativement plus grande que le rayonnement direct, et s'il arrive, comme dans les expériences précitées, que le rayonnement incident soit assez peu affaibli au travers des corps pour exciter sur leur face inférieure un rayonnement qui donne une impression

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXX, p. 1010; avril 1900.

([2]) *Comptes rendus,* t. CXXX, p. 374; février 1900.

([3]) *Comptes rendus* t. CXXXII, p. 371; février 1901.

plus forte que les rayons directs, on observe ce phénomène inattendu que sous un écran métallique l'impression peut être plus intense que si cet écran n'existait pas. Dans ces diverses expériences les plaques photographiques enveloppées étaient protégées contre les vapeurs métalliques par des feuilles minces de mica. Si dans ces conditions on dispose sur une plaque photographique une lame prismatique de plomb recevant les rayons du radium filtrés par une épaisseur notable de métal, on constate facilement le décroissement progressif de l'intensité du rayonnement secondaire de la face inférieure, à mesure que l'épaisseur de la lame augmente.

» On peut étudier à la fois le rayonnement excité sur les deux faces de lames de verre, de métaux divers ou d'autres substances en plaçant celles-ci entre deux plaques photographiques dont les gélatines sont tournées vers l'îniérieur, et en excitant ce système au travers du verre de l'une des plaques.

» Le rayonnement secondaire excité sur la face des lames exposée au rayonnement incident est plus fort que celui qui est excité sur l'autre face. Il résulte de ces expériences que le verre qui sert de support à la gélatine des plaques photographiques joue un rôle important dans les impressions obtenues. Ces phénomènes s'obtiennent avec le rayonnement du radium; l'uranium émet aussi des rayons très pénétrants. On sait d'autre part que, pour le polonium, le rayonnement intense de cette matière n'est pas déviable et est arrêté par une feuille de papier noir. En laissant l'action se prolonger pendant plusieurs jours, on constate que le polonium émet des rayons qui traversent une feuille de carton ainsi qu'une lame mince de mica et impressionnent une plaque photographique, mais ces rayons ne traversent pas une petite épaisseur de plomb.

» *Explication de quelques particularités que présentent les radiographies obtenues avec les corps radio-actifs.* — Lorsque des lames de verre, des métaux ou divers objets sont disposés près d'une plaque photographique et reçoivent le rayonnement d'un corps radio-actif, uranium ou radium, les contours des radiographies de ces objets offrent différents aspects : du côté exposé au rayonnement on observe un renforcement de l'action photographique, et de l'autre un minimum qui correspond à une ombre portée dans laquelle les autres objets sont protégés contre le rayonnement incident. Considérons d'abord les effets produits sur le côté exposé au rayonnement; si les lames reposent sur la plaque photographique, ou sont très près de celle-ci, et si le rayonnement les frappe presque normalement, les faces latérales donnent un effet secondaire intense, extérieur au contour des

lames; si le rayonnement est oblique et pénétrant, l'effet extérieur peut s'annuler et l'on observe à l'intérieur du contour une impression qui va en décroissant à partir du bord et se maintient ensuite constante sur toute l'étendue de la surface couverte par la lame considérée; s'il arrive que celle-ci soit distante de la plaque de quelques millimètres, le contour n'est pas la projection oblique de l'arête inférieure, mais il est limité par un maximum diffus dans le voisinage de la projection orthogonale des faces latérales sur la plaque.

» Le long des bords opposés, on observe une ombre portée limitée extérieurement à la projection conique des arêtes supérieures des lames, et s'arrêtant intérieurement à la projection orthogonale des arêtes inférieures. Parfois on observe de ce côté un renforcement intérieur qui apparaît en même temps que le renforcement extérieur de l'autre bord et dont il vient d'être parlé.

» Ces différentes particularités s'expliquent par les effets du rayonnement secondaire excité sur la face inférieure des lames; ce rayonnement s'affaiblit très vite à une petite distance des points excités, et impressionne surtout la plaque photographique dans le voisinage de la projection orthogonale de ces points. Du côté exposé au rayonnement, les parties de la face inférieure voisines du contour sont excitées par des rayons obliques qui ont traversé les faces latérales et qui sont d'autant moins affaiblis par l'épaisseur traversée, qu'ils passent plus près de l'arête inférieure; ces régions émettent donc un rayonnement secondaire qui va en décroissant à partir des arêtes inférieures. De l'autre côté, les limites de l'ombre s'expliquent simplement. Quant au renforcement extérieur variable avec l'obliquité du rayonnement incident, il se peut qu'il soit le résultat d'une sorte de réflexion diffuse particulière s'ajoutant au rayonnement secondaire.

» Ces divers phénomènes sont produits constamment avec les mêmes caractères par les rayons de l'uranium et du radium, sur les plaques protégées contre l'action des rayons lumineux.

» Dans d'autres expériences et en particulier dans l'épreuve unique que j'ai obtenue il y a cinq ans au travers de 2^{mm} d'aluminium, avec le rayonnement issu d'une préparation de sulfure de calcium phosphorescent, les apparences sont différentes; elles sont identiques à celles que donnent la réfraction et la réflexion totale de la lumière, de sorte qu'on est conduit à penser que dans cette expérience le phénomène observé était différent de celui que nous venons d'étudier et qu'il pourrait avoir été produit par des rayons lumineux ayant traversé un écran d'aluminium. »

CHIMIE GÉOLOGIQUE. — *Origine des eaux thermales sulfureuses. Sulfosilicates et oxysulfures dérivés des silicates naturels* ; par M. **Armand Gautier.**

« L'origine des eaux thermales, sulfureuses ou carbonatées alcalines, reste encore inexpliquée. Elles sortent des terrains profonds qui ne semblent pas en contenir les matériaux ; alcalines, elles se forment au sein de roches acides ; sulfureuses, elles ne trouvent pas de sulfures solubles dans les couches d'où elles émergent ; presque exclusivement sodiques, elles sont originaires de roches particulièrement riches en potasse. Aussi les hypothèses émises pour expliquer leur formation sont-elles nombreuses ; aucune n'est satisfaisante ni vérifiable.

» J'ai tenté, il y a longtemps, de recourir à l'expérience pour me rendre compte de l'origine de ces eaux, en essayant de les reproduire par voie de synthèse, particulièrement en faisant agir, à chaud, sur les feldspaths, ou sur les micas en poudre, de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ou d'acide carbonique. Il est certain qu'on peut obtenir ainsi des eaux sulfureuses, mais elles sont à la fois potassiques et sodiques, et ces tentatives laissent, d'ailleurs, inexpliquée l'origine de l'élément sulfureux.

» Ce n'est que dans ces derniers temps, en étudiant l'action de la chaleur sur les roches anciennes, que j'ai pu me rendre compte du mécanisme qui donne naissance aux eaux thermales sulfureuses.

» Lorsqu'on traite le granit en poudre par de l'eau froide, on obtient une solution très étendue de sels divers où domine le silicate de soude et le sulfate calcique. 1 kilogramme de poudre fine de granit de Vire ayant été méthodiquement épuisé par 7 litres d'eau distillée froide, on évapora la solution, qui paraissait neutre aux papiers sensibles ; en la concentrant on constata que l'acide carbonique de l'air en séparait une certaine quantité de silice ; la liqueur devenait très légèrement alcaline et contenait alors des traces de carbonate sodique. Après filtration pour enlever la silice, le résidu de l'évaporation pesa $0^{gr},9059$. On y trouva $0^{gr},160$ de Na^2O répondant à $0^{gr},300$ de silicate monosodique primitif, et $0^{gr},105$ de SO^3. Dans ce résidu salin, il fut possible de reconnaître la présence de la potasse, mais sa quantité était indosable, résultat d'autant plus intéressant que les feldspaths de ces granits sont essentiellement potassiques. L'eau avait dissous en même temps un peu de sulfate et de carbonate de chaux, une trace de magnésie et de fer (celui-ci en partie à l'état de carbonate ferreux que

l'électro-aimant enlève à la poudre de la roche), une très minime quantité de phosphates, pas de borates, une trace à peine de chlorures, pas de bromures ni d'iodures, enfin une très petite proportion d'une matière organique donnant quelques-unes des réactions de l'acide crénique. A aucun moment la liqueur d'épuisement ne décela de sulfures solubles.

» Pour m'en assurer entièrement, j'ai pris 1710^{gr} de poudre de granit bien pur, et je l'ai introduite dans un flacon de 2^{lit} préalablement rempli d'azote, flacon dont l'ouverture recevait le col rodé à l'émeri d'une cornue tubulée contenant 1^{lit},5 d'eau pure récemment bouillie. Après avoir fait le vide dans tout l'appareil et distillé une partie de l'eau de la cornue pour enlever toute trace d'air, sans ouvrir l'appareil et en relevant légèrement la cornue, j'ai fait couler l'eau sur la poudre de granit. Après quatre jours de contact avec agitation, l'eau de lavage fut filtrée à l'abri de l'air en l'aspirant dans un ballon B préalablement vidé d'air et relié à un système de barbotteurs à sulfate d'argent. On fit alors circuler lentement dans l'eau d'épuisement du granit un courant de CO^2, et par distillation dans le vide on fit passer dans la solution de sulfate d'argent $\frac{1}{10}$ de la liqueur. J'ai montré que dans ces conditions la totalité des sulfures solubles, s'il en existe, cède son soufre à l'argent ([1]). Or, dans cette expérience, la plus minime quantité de sulfure d'argent ne s'étant pas formée ([2]), il s'ensuit que les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont totalement absents du granit.

» Mais si, au lieu de reprendre le granit en poudre par l'eau froide, on le chauffe, à 250°-300° avec son poids d'eau en tubes de Bohême scellés, au préalable soigneusement vidés d'air, *on obtient une véritable eau sulfureuse artificielle*. Son alcalinité, son odeur de lessive et d'œufs cuits, la présence du sulfure de sodium, accompagné d'une très minime quantité de sulfure de potassium, de sels ammoniacaux ([3]), de phosphates, sulfates et silicates, d'un peu d'acide carbonique et de gaz azote permettent de l'identifier entièrement avec les eaux thermo-minérales sulfureuses naturelles.

» 1000 gr. de poudre de granit traité à chaud par leur poids d'eau ont

---

(1) Voir ce Volume, p. 519.

(2) Si l'on distille à 100° l'eau de lavage du granit, la vapeur, reçue dans le sulfate d'argent, y produit un trouble brunâtre. Mais en séparant ce léger précipité, le lavant et le reprenant par l'acide nitrique, je me suis assuré qu'il ne contenait pas de soufre.

(3) Le granit de Fontana donnait 0^{gr},027 de AzH^3 par litre d'eau.

donné des eaux sulfureuses dont j'ai dosé, les éléments sulfureux, par la méthode décrite (p. 518). Voici les résultats par litre d'eau :

		I.	II.
		cc	cc
Extrait par le vide seul.	H^2S libre...	4,3	9,4
	CO^2........	6,80	»
	Azote	2,30	»
Extrait dans le vide par un courant de CO^2.	H^2S total...	40,3	84,6

» La petite quantité d'hydrogène sulfuré libre qui existe dans ces eaux provient d'un peu de CO^2 qui se produit simultanément et réagit sur le sulfure sodique. Lorsqu'on calcule d'après les nombres ci-dessus les quantités de Na^2S formées dans ces conditions, on trouve, par litre d'eau.

	I.	II.
Na^2S.......	$0^{gr},1076$	$0^{gr},210$ (1)

» Les eaux thermosulfureuses, bien connues, suivantes contiennent :

	gr	
Bagnères-de-Luchon................	0,054	Na^2S par litre
Barèges..........................	0,040	»
Labassère........................	0,050	»

» On trouve d'ailleurs dans ces eaux, comme dans les nôtres, un peu de sulfates et silicates de Na, K, Ca, des indices de fer, de sels ammoniacaux et de matière organique. Quoique plus concentrées, nos eaux sulfureuses artificielles leur sont donc de tout point comparables.

» Toutes les roches ignées traitées par l'eau à 250°-300° se comportent comme le granit.

» D'où proviennent les sulfures solubles de ces eaux? Nous avons vu qu'ils ne préexistaient pas dans la roche. Ils ne peuvent, d'autre part, avoir pour origine directe l'action de l'eau chaude sur des sulfures de fer, de zinc, d'aluminium, etc. Il est vrai qu'au rouge, ainsi que je l'ai établi, le sulfure de fer donne du gaz sulfhydrique et de l'oxyde magnétique; mais je me suis assuré que ce sulfure FeS, chauffé à 260°-280° avec de l'eau ne donne pas d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc n'existe pas dans ces roches. Quant aux sulfures de magnésium ou d'aluminium, s'ils y existaient

(1) *Nota bene :* A la page 523 de ce Volume où je donne une analyse d'eau sulfureuse ainsi obtenue artificiellement, il s'est glissé une erreur d'impression; il faut lire $Na^2S = 0^{gr},187$, au lieu de $0^{gr},0187$ par litre.

à l'état libre, ils seraient directement décomposés à froid par l'eau en donnant H^2S; or nous avons vu qu'elle n'extrayait pas trace d'hydrogène sulfuré, ni de sulfures solubles, de la poudre de granit. Il faut donc qu'il y ait dans ces granits, et probablement dans toutes les roches ignées dont j'ai pu extraire, au rouge, de l'hydrogène sulfuré, des substances décomposables par l'eau vers 250° en donnant des sulfures alcalins.

» J'ai montré (1) que, lorsqu'on chauffe au rouge les poudres des roches ignées, il se dégage toujours un ensemble de gaz réducteurs où domine l'hydrogène mêlé d'oxyde de carbone, de gaz de marais, de traces de benzine, etc. et d'un peu d'ammoniaque, etc. Ces mêmes gaz se produisaient aussi lors de la solidification de ces roches et, s'ils ne se sont pas dégagés autrefois, c'est grâce à la pression énorme qu'ils supportaient alors et aux actions inverses que favorisait cette haute pression. Or, j'ai directement établi, en 1888, que, lorsque l'on fait agir au rouge les gaz réducteurs précédents, les hydrocarbures, et le charbon lui-même, en présence de l'hydrogène sulfuré ou du soufre, sur les feldspaths, kaolins, l'alumine, etc., on obtient une série de sulfosilicates et d'oxysulfures où le soufre remplace en partie l'oxygène (2). Tous ces sulfosilicates et oxysulfures, chauffés avec l'eau, donnent des sulfures solubles et de l'hydrogène sulfuré. Ce sont eux qui, persistant en petite proportion dans les roches ignées, sont l'origine des sulfures solubles des eaux thermominérales.

» L'expérience suivante montre qu'il est impossible que ces roches, et plus particulièrement le granit, soient portées au rouge sans que, sous l'action des gaz qui se produisent, une partie de l'oxygène des silicates soit remplacée par du soufre. Dans un tube de porcelaine, fermé à un bout et préalablement rempli de CO^2, j'ai placé, entre deux couches de 15^{cm} de granit finement pulvérisé, 20^{gr} environ de feldspath albite en poudre séparé du granit par deux légers tampons d'amiante. Un bouchon portant un tube plongeant dans le mercure fermait l'appareil. J'ai chauffé le tube au rouge vif dans mon four à moufle. Dans ces conditions, les gaz formés pouvaient réagir sur l'albite, comme ils ont pu réagir autrefois sur les feldspaths de la roche elle-même. Après deux heures de chauffe, on laissa refroidir à l'abri de l'air et l'on sépara la poudre d'albite comprise entre les deux tampons d'amiante. On constata qu'elle ne contenait pas de sulfures solubles; mais, lorsqu'on vint à la chauffer à 250° avec de l'eau, elle donna une solution légèrement alcaline et sulfureuse, qui dégageait très sensible-

---

(1) Voir ce Volume, p. 58 et 189.

(2) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 911; 1888.

ment de l'hydrogène sulfuré dans le vide, surtout si l'on ajoutait un acide minéral pour décomposer les sulfosilicates formés. L'expérience répétée avec la même poudre d'albite chauffée sans granit donna des résultats négatifs.

» Il est donc certain qu'à température suffisante, les gaz qui se forment dans les roches ignées, en particulier les gaz carburés et sulfurés, en agissant sur les matériaux de ces roches substituent une petite quantité de soufre à l'oxygène des silicates, donnant ainsi des composés sulfurés, décomposables par l'eau chaude qui se charge alors de sulfures solubles. En fait, j'ai constaté la production de sulfosilicates décomposables par l'eau vers 200° à 300°, chaque fois que les silicates sont chauffés avec des matières pouvant donner du soufre au rouge dans un milieu réducteur.

» C'est surtout sous cette forme de sulfosilicates qu'existe ce soufre que l'on sait se dégager par les acides étendus des poudres des laitiers de haut fourneaux et des scories de fer. Les principes sulfureux de la haüyne, du lapis, de l'outremer ont cette même constitution. Toutes ces combinaisons siliceuses, naturelles ou artificielles, dégagent par l'eau surchauffée, ou par les acides, tout ou partie de leur soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

» Lorsqu'on fait agir au rouge un courant de chlore sec sur les sulfosilicates une partie de leur soufre passe à l'état de chlorure qui se volatilise. Je me suis assuré qu'au rouge les roches ignées en poudre cèdent toujours au chlore une petite quantité de soufre qu'on retrouve dans les parties qui distillent.

» J'ai préparé, en 1888, un certain nombre de ces sulfosilicates et oxysulfures. Je les obtenais soit en faisant passer, au rouge vif, du soufre en vapeur sur un mélange de silicates et de charbon, soit en remplaçant le soufre par un courant d'hydrogène sulfuré, qui à cette température constitue une source d'hydrogène et de soufre libre, soit en distillant à travers le tube contenant la substance à transformer un courant de sulfure de carbone ([1]). Dans tous ces cas, avec les argiles et les feldspaths, il se fait du sulfure et de l'oxysulfure de silicium qui se volatilisent en partie en avant du tube, et des sulfosilicates très riches en soufre, souvent cristallisés, restant, mélangés ou non avec les matières inattaquées. On les sépare mécaniquement ; ou bien on les décompose par l'eau aidée des acides affaiblis, s'il s'agit seulement de déterminer leur teneur en soufre. Pour abréger,

---

([1]) En collaboration avec M. L. Hallopeau. Voir aussi *Comptes rendus,* t. CVII, p. 911, notre premier travail à ce sujet, et la note de M. P. Didier, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1286.

et dans le but de constater leur riche sulfuration, je me borne à donner ici quelques-unes des analyses de ces substances.

	I. Sulfosilicate du feldspath adulaire (1).	II. Sulfosilicate du kaolin purifié.	III. Produit obtenu avec le talc.	IV. Al^2O^3, Al^2S^3 obtenu avec l'alumine.
Aluminium	13,76	26,33	3,43	42,8
Silicium	13,79	14,73	1,02	»
Soufre..............	27,60	33,83	55,11	38,09
Sodium.............	18,98	—	—	—
Potassium..........	1,61	—	—	—
Magnésium.........	—	—	36,6	—
Oxygène (par diff.)...	24,26	25,11	3,0	18,7

» Dans les produits I et II obtenus avec le feldspath et le kaolin le soufre paraît à la fois uni à la silice et aux métaux, particulièrement aux métaux alcalins; le produit III dérivé du talc correspond à du sulfure de magnésium mélangé d'un peu d'oxysulfure d'aluminium. Avec l'alumine, on obtient un oxysulfure d'aluminium, $Al^2O^2Al^2S^3$.

» Tous ces corps traités par l'eau, surtout à chaud, ou à froid en présence des acides minéraux, dégagent la totalité de leur soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Les sulfosilicates dérivés des feldspaths donnent des sulfures alcalins lorsqu'on le chauffe avec de l'eau en tubes scellés.

» Le soufre qui, dans les roches ignées, a produit originairement la petite proportion de ces sulfosilicates dont les eaux sulfureuses tirent leur origine, provient des sulfures métalloïdiques et métalliques primitifs. En particulier, j'ai montré (2), que le sulfure de fer donne, au rouge, par la vapeur d'eau, de l'oxyde magnétique que l'on trouve partout inclus dans ces roches et de l'hydrogène sulfuré. Entre cet hydrogène sulfuré, les gaz réducteurs que forme à chaud la vapeur d'eau en agissant sur les silicates ferreux (3) et les sulfosilicates qui tendaient à se produire, il s'est autrefois établi, alors que la température et la pression étaient suffisantes, un état d'équilibre qui a laissé persister dans ces roches une petite proportion de sulfosilicates. La transformation partielle de l'albite, lorsqu'on la chauffe au sein des gaz qui se forment dans le granit qu'on porte au rouge, m'a permis de démontrer le mécanisme et la réalité de la formation de ces sulfures

(1) Analyse de la partie attaquable par les acides étendus avec dégagement de H^2S. L'eau seule ne donnait que des traces de H^2S.

(2) Voir *Comptes rendus*, p. 190.

(3) *Ibid.*, p. 59.

et sulfosilicates. La petite quantité qu'il en reste dans les roches ignées suffit pour donner naissance aux sulfures solubles des eaux thermales sulfureuses naturelles. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux dérivés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque*. Note de MM. **A. Haller** et **A. Guyot**.

« Dans une très courte Note publiée dans le *Bulletin de la Société chimique* ([1]), nous avons signalé la préparation et les principales propriétés de l'acide nitrodiméthylamidobenzoylbenzoïque, nous proposant de compléter notre Travail.

» Un Mémoire paru récemment sur la même question, où l'auteur, M. Limprecht ([2]), reproduit une partie de nos recherches antérieures, nous oblige à communiquer les résultats acquis et à rectifier certaines données du savant allemand.

» *Nitration de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque.* — Elle peut s'effectuer en solution acétique ou en solution sulfurique. Les rendements étant meilleurs au sein de l'acide sulfurique, nous avons dissous à froid une molécule de l'acide organique dans dix fois son poids de SO^4H^2 concentré, et ajouté au liquide refroidi à 0° une molécule d'azotate de potasse mélangé de cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré. On laisse ensuite la solution reprendre la température du laboratoire, puis on la verse sur de la glace pilée. Après avoir étendu d'eau, on recueille le précipité sur filtre, on essore, on lave et l'on dissout la masse dans le carbonate de soude, pour séparer une partie insoluble constituée en grande partie par de la paranitraniline diméthylée. La solution alcaline est ensuite sursaturée par de l'acide chlorhydrique, et le produit nitré qui se précipite est mis à cristalliser dans l'alcool.

» *L'acide nitrodiméthylamidobenzoylbenzoïque :*

$$C^6H^4\begin{cases}CO\,C^6H^3\begin{cases}Az(CH^3)^2\\AzO^2\end{cases}+H^2O\\COOH\end{cases}$$

se présente sous la forme de petits prismes jaunes présentant de nom-

([1]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 551; 1896.
([2]) Limpricht, *Ann. Chem. de Liebig*, t. CCCVII, p. 307; 1899.

breuses facettes très brillantes et renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Chauffé vers 100°, le produit perd son eau et ne fond plus qu'à 170°. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique une saveur d'abord amère, puis excessivement sucrée, et forme avec les bases et les acides des sels bien cristallisés, ces derniers étant très facilement dissociables par l'eau. Les agents réducteurs, protochlorure d'étain, zinc ou limaille de fer et acide chlorhydrique, le réduisent facilement, mais les produits de réduction sont incristallisables.

» Chauffé à 250° avec vingt parties d'acide sulfurique concentré et un peu de sulfate de mercure, il fournit de l'acide phtalique, ce qui montre que le groupe nitré ne se trouve pas dans le reste phtalique, mais bien dans le radical phénylamidé.

» *Éther méthylique* $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO\,C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ AzO^2 \end{array} \right. \\ COOCH^3 \end{array} \right.$. — Cet éther s'obtient facilement et presque quantitativement lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique gazeux et sec une solution de l'acide anhydre dans l'alcool méthylique absolu. Il se présente sous la forme de prismes jaunes, fondant à 140°, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, la benzine, le toluène, le chloroforme, etc., facilement solubles à chaud dans ces mêmes liquides.

» M. Limpricht a également préparé cet éther en chauffant l'acide nitré avec de l'alcool méthylique acidulé d'un peu d'acide chlorhydrique. Il décrit le produit obtenu comme se présentant sous la forme de fines aiguilles jaunes fondant à 163°. Ce grand écart entre les points de fusion de nos éthers nous a fait penser que le produit obtenu par l'auteur allemand pourrait être un pseudo-éther ([1]), et nous avons essayé de le reproduire en répétant l'éthérification telle que l'avait faite M. Limpricht. Malgré les conditions les plus diverses dans lesquelles nous nous sommes placés, nous avons toujours obtenu le même éther fondant à 140°. L'existence de l'éther fondant à 163° nous semble donc douteuse, et nous sommes portés à croire que le produit décrit par le savant allemand n'est autre chose que de la paranitrodiméthylaniline, composé qui prend naissance en même temps que l'acide nitrodiméthylamidobenzoïque, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut.

([1]) A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 49.

» Or cette nitrodiméthylaniline cristallise précisément dans l'alcool méthylique en fines aiguilles jaunes fondant à 163°.

» *Diméthylanilinephtaléine mononitrée*

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagup Az(CH^3)^2 \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} \\ \diagdown CO \diagup O \end{matrix}$$

Molécules égales de diméthylaniline et d'acide nitré, étendues dans quatre fois leur volume d'anhydride acétique, sont chauffées pendant quelques minutes au bain-marie. Le produit de la réaction est versé dans de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, puis alcalinisé par de l'ammoniaque. Le précipité jaune est mis à cristalliser dans un mélange de chloroforme et d'alcool, et l'on obtient des prismes orangés, très solubles à chaud dans le benzène et le chloroforme, mais peu solubles dans l'alcool et l'éther.

» La nitrodiméthylanilinephtaléine fond à 175° et forme avec les acides des sels facilement dissociables par l'eau.

» Réduite au sein de l'acide chlorhydrique, au moyen du protochlorure d'étain, la nitrodiméthylanilinephtaléine s'échauffe et donne, par refroidissement de la liqueur, un chlorostannate d'*amidodiméthylanilinephtaléine*. Ce sel, soumis à l'action de l'acide sulfhydrique pour précipiter l'étain, fournit, après filtration et alcalinisation de la liqueur, des flocons blancs qu'on enlève par le chloroforme, dans lequel ils sont très solubles. La solution chloroformique est séchée, filtrée, concentrée jusqu'à commencement de cristallisation, puis étendue d'alcool. On obtient ainsi une abondante cristallisation d'aiguilles blanches fondant à 179° et se colorant légèrement à l'air.

» Chauffée pendant quelques instants avec deux à trois fois son poids d'anhydride acétique, cette phtaléine fournit un dérivé acétylé qui cristallise dans un mélange d'alcool et de chloroforme en prismes incolores fondant à 157°, inaltérables à l'air et constitués par l'*acétylamidodiméthylanilinephtaléine*.

» Nous avons obtenu un isomère de ce composé, en condensant l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque avec la métaamidodiméthylaniline acétylée en présence d'anhydride acétique. D'après son mode de formation, cette nouvelle phtaléine ne peut avoir que la formule de constitution que nous lui assignons ci-dessous :

$$\underbrace{C_6H_4\left<\begin{matrix} C\left<\begin{matrix} OH \\ C_6H_4Az(CH_3)_2 \end{matrix}\right. \\ \diamond O \\ CO \end{matrix}\right.}_{\text{Acide diméthylamidobenzoylbenzoïque.}} + \underbrace{\bigcirc\!\!-Az(CH_3)_2 \quad (AzHCOCH_3)}_{\text{Acétoamido-diméthylaniline. 1.3.}}$$

$$= H_2O + \underbrace{C_6H_4\left<\begin{matrix} C\left<\begin{matrix} C_6H_4Az(CH_3)_2 \\ \bigcirc\!\!-Az(CH_3)_2 \ (AzHCOCH_3) \end{matrix}\right. \\ \diamond O \\ CO \end{matrix}\right.}_{\text{Acétométamidodiméthylaniline phtaléine.}}$$

» *Cette acétométamidodiméthylanilinephtaléine* cristallise en prismes incolores, fondant à 209° et beaucoup plus solubles dans l'alcool que le corps isomère.

» *Position du groupe nitré dans l'acide nitrodiméthylamidobenzoylbenzoïque.* — L'oxydation de cet acide au moyen de l'acide sulfurique fumant et du sulfate de mercure donnant de l'acide phtalique non nitré, il est démontré que le groupe nitro se trouve dans le radical diméthylamidé. L'acide nitrodiméthylamidobenzoylbenzoïque ne peut donc être représenté que par l'une des deux formules de constitution suivantes :

$$\text{(I)} \qquad C_6H_4\left<\begin{matrix} CO-\bigcirc\!\!-Az(CH_3)_2 \\ \qquad AzO_2 \\ COOH \end{matrix}\right. ,$$

$$\text{(II)} \qquad C_6H_4\left<\begin{matrix} CO-\bigcirc\!\!-Az(CH_3)_2 \\ \qquad\quad AzO_2 \\ COOH \end{matrix}\right. .$$

» Mais la première formule est à écarter, car un acide qui posséderait cette constitution devrait donner par condensation avec la diméthylaniline, réduction et acétylation, une acétoamidodiméthylanilinephtaléine identique à la phtaléine obtenue par combinaison de l'acide diméthylamido-

benzoylbenzoïque avec l'amidodiméthylaniline acétylée. Or nous venons de voir que les deux produits ne sont pas identiques, mais seulement isomères; il en résulte que l'acide nitrodiméthylamidobenzoylbenzoïque doit être représenté par la seconde formule, c'est-à-dire qu'il renferme le groupe nitro en ortho vis-à-vis du groupe diméthylamidé. »

ARITHMÉTIQUE. — *Au sujet d'une précédente Communication.* Note de M. DE JONQUIÈRES.

« Dans l'une de mes dernières Communications ([1]), une proposition formulée (sous le n° II) par l'équation $(a^2-1)x^2-4y^2=\pm 1$ (où l'entier a est pair), devait être scindée en deux autres, selon le signe + ou — du second membre; car dans le premier cas $(+1)$ il n'y a pas de solution, tandis qu'il en existe dans le second (-1). *Numériquement*, ces conclusions sont manifestes *a priori*, vu l'extrême simplicité de l'exemple dont il s'agit. De même, dans l'ordre d'idées qui avait inspiré la Note, elles résultent immédiatement des indications fournies par la genèse, *purement algébrique*, de la période des réduites contiguës appartenant à la *forme*

$$|a^2-1,\ 0,\ -4|,$$

qu'il faut toutefois rectifier ([2]) ainsi qu'il suit :

$$|\ a^2-1,\ 0,\ -4|-4,\ 2a-4,\ 4a-5|4a-5,\ 2a-1,\ -1|-1,\ 0,\ 4(a^2-1)|$$
$$|4(a^2-1),\ 0,\ -1|-1,\ 2a-1,\ 4a-5|4a-5,\ 2a-4,\ -4|-4,\ 0,\ \ a^2-1\ |\ \ldots$$

» On y voit que la réduite caractéristique $|-1,\ 0,\ 4(a^2-1)|$ s'y présente au quatrième rang, tandis que son inverse $|+1,\ 0,\ -4(a^2-1)|$ n'y figure pas, et cela prouve, d'après le théor. 168 des *Disquisitiones*, que la forme précitée peut être représentée par -1, mais non par $+1$, etc. »

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVI, 21 mars 1898.

([2]) La période se compose de huit réduites, et non de quatre, comme une faute de calcul m'avait induit à l'écrire.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une formule de M. Fredholm.*
Note de M. G. MITTAG-LEFFLER.

« Dans les *Comptes rendus* du 15 mai 1899 j'ai énoncé le théorème suivant (th. III) dont la démonstration détaillée a été insérée aux *Acta mathematica*, t. XXIV, p. 205-244 :

» Désignons par A une étoile de centre a, par α une quantité positive qui n'est pas plus grande que l'unité et par $A^{(\alpha)}$ une étoile concentrique à A et inscrite dans A, qui est engendrée par la fonction génératrice $f(u|\alpha)$. On pourra toujours choisir cette fonction de telle façon que α étant suffisamment petit, l'étoile $A^{(\alpha)}$ renferme dans son intérieur un domaine donné quelconque situé à l'intérieur de A, et que, pour $\alpha = 1$, l'étoile $A^{(1)}$ devienne le cercle concentrique à A et inscrit dans A.

» On pourra encore choisir $f(u|\alpha)$ de telle façon que A étant l'étoile principale d'une suite de constantes

$$F(a),\quad F^{(1)}(a),\quad \ldots,\quad F^{(n)}(a),\quad \ldots,$$

assujetties à la condition de Cauchy, la série

$$S_\alpha(x|a) = F(a) + \sum_{\nu=1}^{\infty} G_\nu(x-a),$$

où

$$G_\nu(x-a) = \frac{h_{\nu-1}^{(1)}}{\lfloor 1 \lfloor \nu-1} F^{(1)}(a)(x-a) + \frac{h_{\nu-2}^{(2)}}{\lfloor 2 \lfloor \nu-2} F^{(2)}(a)(x-a)^2 + \ldots + \frac{h_1^{(\nu-1)}}{\lfloor \nu-1 \lfloor 1} F^{(\nu-1)}(a)(x-a)^{\nu-1} + \frac{h_0^{(\nu)}}{\lfloor \nu \lfloor 0} F^{(\nu)}(a)(x-a)^\nu,$$

et où

$$h_{\nu-\mu}^{(\mu)} \qquad \begin{pmatrix} \mu = 1, 2, \ldots, \nu, \\ \nu = 1, 2, 3, \ldots, \infty \end{pmatrix}$$

sont des constantes positives déterminées dépendant uniquement de la fonction génératrice, possède une étoile de convergence identique à $A^{(\alpha)}$, que l'égalité

$$FA(x) = S_\alpha(x|a)$$

ait lieu partout à l'intérieur de $A^{(\alpha)}$, et que la série $S_\alpha(x|a)$ pour $\alpha = 1$ devienne la série de Taylor.

» L'expression limite $\lim\limits_{\alpha=0} S_\alpha(x|a)$ a une étoile de convergence qui est identique à l'étoile A, et l'égalité

$$FA(x) = \lim S_\alpha(x|a)$$

a lieu partout à l'intérieur de A.

» J'ai étudié dans tous les détails ce qui arrive quand on choisit pour fonction génératrice

$$f(u|\alpha) = e^{\int_1^u \left(\frac{1+u}{1-u}\right)^{1-\alpha} \frac{du}{u}}.$$

La partie de l'étoile $A^{(\alpha)}$, dans ce cas, très simple, et l'on obtient encore des propriétés élégantes pour les polynomes $G_\nu(x-a)$. Mais ce choix présente cet inconvénient qu'on ne peut pas écrire les constantes $h_\mu^{\nu)}$ sous une forme explicite suffisamment simple.

» M. Fredholm, au contraire, est parvenu à donner aux constantes $h_\mu^{(\nu)}$ la forme la plus simple en choisissant tout simplement pour $f(u|\alpha)$ la fonction logarithmique

$$f(u|\alpha) = \frac{\log[1-(1-\alpha)u]}{\log\alpha}.$$

Il obtient alors, en posant

$$H = -\log\alpha,$$

» La formule symbolique

$$S_\alpha(x|a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1-\alpha)^n}{\lfloor n} \frac{x-a}{H} \frac{d}{da}\left(\frac{x-a}{H}\frac{d}{da}+1\right)\cdots\left(\frac{x-a}{H}\frac{d}{da}+n-1\right)F(a),$$

qui peut s'écrire

$$S_\alpha(x|a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1-\alpha)^n}{\lfloor n}\Bigg[E_{n-1}^{(n)} F^{(1)}(a)\frac{x-a}{H} + \ldots + E_1^{(n)} F^{(n-1)}(a)\left(\frac{x-a}{H}\right)^{n-1} + F^{(n)}(a)\left(\frac{x-a}{H}\right)^{n}\Bigg],$$

si l'on définit les constantes $E_{n-1}^{(n)}\ldots E_1^{(n)}$ par l'égalité

$$\lambda(\lambda+1)(\lambda+2)\ldots(\lambda+n-1) = \lambda^n + E_1^{(n)}\lambda^{(n-1)} + \ldots + E_{n-1}^{(n)}\lambda.$$

» Il me paraît que l'expression de M. Fredholm

$$\mathrm{FA}(x) = \lim_{\alpha=0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1-\alpha)^n}{\lfloor n} \Big[\quad \mathrm{E}_{n-1}^{(n)} \mathrm{F}^{(1)}(a) \frac{x-a}{\mathrm{H}} + \ldots$$
$$+ \mathrm{E}_1^{(n)} \mathrm{F}^{(n-1)}(a) \left(\frac{x-a}{\mathrm{H}}\right)^{n-1} + \mathrm{F}^{(n)}(a) \left(\frac{x-a}{\mathrm{H}}\right)^n \Big],$$

à côté de l'expression

$$\mathrm{FA}(x) = \mathrm{F}(a) + \lim_{n=\infty} \sum_{\lambda_1=0}^{n^2} \sum_{\lambda_2=0}^{n^4} \cdots \sum_{\lambda_n=0}^{n^{2n}} \frac{1}{\lfloor \lambda_1 \lfloor \lambda_2 \lfloor \lambda_n} \mathrm{F}^{(\lambda_1+\lambda_2+\ldots+\lambda_n)}(a) \left(\frac{x-a}{n}\right)^{\lambda_1+\lambda_2+\ldots+\lambda_n},$$

que j'avais donnée au début de mes recherches sont les deux expressions les plus simples, au point de vue formel, qui ont été données jusqu'ici pour la représentation analytique de la branche $\mathrm{FA}(x)$.

» Il est important d'observer que l'étoile A est toujours une étoile de convergence à l'expression de M. Fredholm, tandis que cette étoile, comme M. Borel vient de le constater le premier par un exemple fort remarquable, n'est pas dans tous les cas une étoile de convergence à mon expression

$$\lim_{n=\infty} \sum_{\lambda_1=0}^{n^2} \cdots \sum_{\lambda_n=0}^{n^{2n}} \frac{1}{\lfloor \lambda_1 \ldots \lfloor \lambda_n} \mathrm{F}^{(\lambda_1+\ldots+\lambda_n)}(a) \left(\frac{x-a}{n}\right)^{\lambda_1+\ldots+\lambda_n}. \text{»}$$

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Chimie, en remplacement de M. *Haller*, nommé Membre de l'Académie.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 46,

M. Paul Sabatier	obtient.	40 suffrages
M. Cazeneuve	»	2 »
M. Guntz	»	2 »
M. Barbier	»	1 »
M. Genvresse	»	1 »

M. Sabatier, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *A. David*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 38,

M. Davidson	obtient.	28	suffrages
M. Oudemans	»	8	»
M. de Brazza	»	1	»

Il y a un bulletin blanc.

M. **Davidson**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Marcellin Langlois** adresse un second Mémoire sur les unités thermochimiques.

(Renvoi à la Commission précédemment nommée.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Volume de M. *Émile Borel*, intitulé « Leçons sur les séries divergentes ». (Présenté par M. É. Picard.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'expression générale de la fraction rationnelle approchée de* $(1+x)^m$. Note de M. **H. Padé**, présentée par M. Painlevé.

« M. Hermite a fait connaître depuis longtemps l'expression de la réduite générale de la fonction exponentielle, c'est-à-dire l'expression, pour cette fonction, de la fraction rationnelle approchée correspondant à un couple quelconque (μ, ν) de nombres entiers positifs ou nuls. Il n'y a pas d'autres cas où l'on ait obtenu cette réduite générale. Comme j'ai eu l'honneur de l'annoncer à l'Académie, dans une Communication antérieure (*Comptes rendus*, 27 novembre 1899), j'ai réussi à la former pour la fonc-

tion $(1+x)^m$. Je me propose, dans cette Note, de faire connaître l'expression que j'ai obtenue et quelques-unes de ses conséquences les plus immédiates.

» I. Lorsque l'un des éléments α, β, de la série hypergéométrique $F(\alpha, \beta, \gamma, x)$ est égal à un entier négatif, cette série se réduit à un polynome. Il n'y a aucun inconvénient à attribuer, dans ce polynome, à γ une valeur également entière et négative, pourvu que cette valeur soit numériquement plus grande que celle prise par α ou β. Je désignerai par $G(\alpha, \beta, \gamma, x)$ tout polynome ainsi formé. Ceci posé, on a ce théorème :

» *La fraction rationnelle approchée de* $(1+x)^m$, *pour le couple* (μ, ν), *a pour expression*

$$\frac{U_{\mu\nu}}{V_{\mu\nu}} = \frac{G[-\nu, -\mu-m, -(\mu+\nu), -x]}{G[-\mu, -\nu+m, -(\mu+\nu), -x]}.$$

» Parmi les démonstrations que j'ai trouvées de ce théorème, la suivante me paraît intéressante par sa simplicité.

» Dans la formule, déjà connue, de Gauss,

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x)(1-x)^{\alpha+\beta-\gamma} = F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma, x),$$

faisons, ε désignant une quantité infiniment petite,

$$\alpha = -\mu, \qquad \beta = -(\nu+\varepsilon)+m, \qquad \gamma = -\mu-(\nu+\varepsilon),$$

et remplaçons x par $-x$; on obtient

$$\begin{aligned} F[-\mu, -(\nu+\varepsilon)+m, -\mu-(\nu+\varepsilon), -x](1+x)^m \\ = F[-(\nu+\varepsilon), -\mu-m, -\mu-(\nu+\varepsilon), -x]. \end{aligned}$$

» La fonction F qui figure dans le premier membre est un polynome $F_\mu(x, \varepsilon)$, de degré μ, qui, lorsque ε tend vers zéro, tend vers

$$G[-\mu, -\nu+m, -(\mu+\nu), -x].$$

» Le second membre est une série illimitée où nous distinguerons trois parties : d'abord le polynome, de degré ν, $F_\nu(x, \varepsilon)$, formé par les $\nu+1$ premiers termes; ce polynome, quand ε tend vers zéro, a pour limite

$$G[-\nu, -\mu-m, -(\mu+\nu), -x].$$

» Ensuite, vient une somme $Q(x, \varepsilon)$ de termes, au nombre de μ, dont les coefficients renferment tous ε en facteur, et qui tendent, par suite, vers zéro avec ε. Enfin, il reste une série illimitée, uniformément conver-

gente, quel que soit ε, quand x a une valeur numériquement inférieure à l'unité, dont la somme $S(x, \varepsilon)$ tend nécessairement vers une limite quand ε tend vers zéro, et qui renferme $x^{\mu+\nu+1}$ en facteur. On a donc

$$F_{\mu}(x, \varepsilon)(1+x)^m = F_{\nu}(x, \varepsilon) + Q(x, \varepsilon) + S(x, \varepsilon),$$

d'où l'on conclut, en faisant tendre ε vers zéro,

$$(1+x)^m = \frac{U_{\mu\nu}}{V_{\mu\nu}} + A x^{\mu+\nu+1} + B x^{\mu+\nu+2} + \ldots,$$

ce qui établit la proposition.

» II. Cette formule comporte des conséquences étendues sur lesquelles je reviendrai dans une autre occasion. Je me contenterai ici de signaler les suivantes qui sont immédiates :

» 1° Lorsque m n'est pas entier, c'est-à-dire dès que $(1+x)^m$ n'est pas simplement rationnel, toutes les réduites sont normales. Il existe dans ce cas trois catégories de fractions continues holoïdes régulières; ce sont celles que j'ai fait connaître dans la Communication rappelée plus haut et dans celle qui l'a précédée (13 novembre 1899).

» 2° Si l'on remplace x par $\frac{x}{m}$, puis que l'on fasse croître m indéfiniment, on trouve la réduite de la fonction exponentielle. L'expression que l'on obtient coïncide avec celle donnée par M. Hermite.

» 3° De même, l'emploi de la formule élémentaire par laquelle on fait dériver la fonction $\log(1+x)$ du binome $(1+x)^m$ par un passage à la limite, conduit à la réduite de la fonction $\frac{1}{x}\log(1+x)$, pour le couple (μ, ν), où μ est toutefois supposé au plus égal à $(\nu+1)$. De la connaissance de cette réduite se tirent ensuite une partie des fractions continues holoïdes régulières de la fonction, et, en particulier, les cinq développements connus jusqu'ici et dus à Euler, Lagrange et Gauss.

» 4° Les termes de la réduite de $(1+x)^m$ sont des polynomes de Jacobi, et l'on en peut conclure des expressions diverses de cette réduite. C'est ainsi qu'elle peut être mise sous la forme élégante

$$\frac{u_{\mu\nu}}{v_{\mu\nu}} = \frac{\mu!}{\nu!}(1+x)^{2m} \frac{\dfrac{d^{\nu}}{dx^{\nu}} \dfrac{(1+x)^{-m+\nu}}{x^{\mu+1}}}{\dfrac{d^{\mu}}{dx^{\mu}} \dfrac{(1+x)^{m+\mu}}{x^{\nu+1}}}. \text{ »}$$

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les nodales de sable ou de poussière.* Note de M. C. Maltézos, présentée par M. A. Cornu.

« I. *Nodales au fond de la mer.* — Les baigneurs ont sans doute remarqué des séries de monticules de poussière ou de sable fin sur le fond de la mer d'une plage. Ces petits monticules se forment, d'après mes observations au golfe du Phalère (Attique), dans une mer dont le fond n'a ni pierres, ni algues, mais qui s'élève doucement et d'une façon régulière vers la plage. Pourtant j'en ai aussi observé dans une petite partie recouverte de sable fin et circonscrite par des pierres, ou encore dans une mer peu profonde parsemée çà et là de cailloux.

» Ces monticules se montrent depuis la plage jusqu'à une faible distance qui, dans quelques parties, peut s'élever à plus d'une trentaine de mètres, où la profondeur de l'eau peut être de quelques décimètres. En général ils sont sensiblement parallèles au bord de la plage et leurs distances sont égales et presque constantes. (Mais il y a aussi des exceptions quant à la forme et aux distances dues aux anomalies du fond et du bord de la mer. Ces anomalies sont quelquefois telles qu'il peut exister des séries de monticules se rencontrant ou encore deux systèmes de séries s'entre-coupant.)

» Ces monticules, ou plutôt les plus proches de la plage, s'effacent quand la mer est houleuse ou très agitée, et se forment quand il y a vague *sans déferlement* [1] *sensible*, pour se maintenir après dans la mer calme ou simplement ondulante.

» Ces monticules sont dus, comme je pense, à l'interférence des ondulations de l'eau qui vient avec celles réfléchies par le rivage; ce sont donc des lignes nodales.

» Sur une plage peu inclinée, la vague perd sa vitesse en venant mourir sur la plage; puis cette masse d'eau glisse, sans vitesse initiale, sous une faible épaisseur le long du plan incliné formé par la plage et rencontre le pied d'une nouvelle vague montante. Nous ne pouvons pas dire que cette espèce de mouvement provoque les nodales, parce qu'il n'y a pas deux mouvements vibratoires se rencontrant. Mais ces monticules sont dus à

---

(1) Les tourbillons qui accompagnent le déferlement contrarient la formation du phénomène.

l'interférence des mouvements vibratoires de l'eau accompagnant la vague principale. Les corpuscules qui se trouvent suspendus dans la mer s'accumulent aux nœuds et s'y précipitent. En effet, en observant la mer à l'entrée des bains du vieux Phalère, pendant qu'il y avait vague sans déferlement sensible, avant que les nodales de sable ou de poussière fussent encore formées, j'ai remarqué que l'eau se reportait en régions où la poussière était suspendue, lesquelles par conséquent étaient troublées, séparées par des régions beaucoup plus étroites, assez limpides. Après quelques jours, dans le calme qui a succédé, j'ai mesuré là une pente moyenne de $3^{\circ},5$, longueur d'onde $0^{m},06$.

» De même dans une baie voisine j'avais mesuré une pente moyenne du fond de vingt minutes, et distance des nodales de $3^{m},05$; en même temps il y avait une vague par seconde, avec vent faible N., la vitesse de la vague près du rivage étant de $0^{m},60$.

» Comme on voit, la distance de ces nodales augmente avec la profondeur moyenne de la mer près de la plage, c'est-à-dire avec la vitesse de propagation de l'onde. La hauteur de ces monticules augmente aussi avec la profondeur.

» II. *Nodales dans un vase.* — On peut produire un phénomène analogue par l'expérience suivante. Prenons un vase contenant de l'eau dans laquelle de la poussière se trouve suspendue. Si l'on donne une poussée énergique au vase, le mouvement de l'eau, après quelques ondulations, se fait suivant une direction donnée en s'éteignant peu à peu. Or, quand le mouvement devient assez faible, la poussière est précipitée suivant des séries presque équidistantes autour du centre, c'est-à-dire suivant des lignes nodales. Ainsi, dans un vase presque cylindrique de diamètre de $0^{m},11$, j'ai obtenu huit séries autour du centre, perpendiculaires au mouvement de l'eau, et de distance de 6^{mm}.

» Dans ce cas aussi les lignes nodales sont dues, comme je pense, à l'interférence des mouvements vibratoires de l'eau provenant du choc de l'eau sur les parois du vase.

» III. *Nodales de sable sur la terre.* — Il est probable que c'est un phénomène de la même nature ce que l'on observe sur le sable des plages sablonneuses. J'ai toujours observé ce phénomène après ou durant des vents forts du NE au NW. Je ne veux pas dire par cela que ces lignes ne prennent pas naissance par des vents d'autre direction, mais je ne les ai pas rencontrés jusqu'à ce moment. Je donne ici quelques mesures sur ces lignes.

» Dans une baie (sur l'île de Myconos, une des Cyclades), d'axe dirigé vers l'W, avec un vent NW fort, il y avait trois sortes de séries : 1° dans un sillon de forte pente, avec sable sec, d'axe vers le NNW, il y avait de profondes séries distantes entre elles de $0^m,35$; 2° sur la partie la plus large et presque horizontale de la baie, avec sable légèrement humide, il y avait un grand nombre de séries distantes de $0^m,06$ à $0^m,08$; 3° sur les pentes S d'une élévation, avec sable sec, il y avait des séries distantes de $0^m,07$ à $0^m,08$. L'axe de ces dernières séries se dirigeait vers le NW, et plus elles descendaient vers la base de l'élévation plus il tournait vers l'W; enfin aux pieds SE l'axe se dirigeait vers les WSW.

» De même, au vieux Phalère dans une petite baie d'axe dirigé vers l'WNW en temps calme (après des vents nord), l'axe de ces lignes se dirigeait vers le N, leur distance étant de $0^m,05$. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur spécifique d'un mélange gazeux de corps en équilibre chimique.* Note de M. **A. Ponsot**, présentée par M. Lippmann.

« Soit un mélange gazeux de deux systèmes de corps en équilibre chimique, variable avec la température et avec la pression,

$$A + B + C + \ldots = M + N + P + \ldots.$$

» Je suppose que, dans les changements de pression et de température de ce mélange, les deux systèmes de corps ne donnent pas naissance à d'autres systèmes, ce qui revient à admettre que je peux considérer des états virtuels du mélange où les mêmes composants seront en équilibre entre eux.

» I. Partant d'un état d'équilibre bien défini, si l'on élève la température sous pression constante, le premier système, par exemple, décroît, le deuxième système croît : $\frac{\partial m}{\partial T}$ du corps M est positif. Deux cas sont possibles :

» 1° $\frac{\partial m}{\partial T}$ est toujours positif;

» 2° $\frac{\partial m}{\partial T}$ est positif au-dessus d'une température T_x et négatif au-dessous; à T_x il y a m_x du corps M; dès lors, pour $m > m_x$, il y aura équilibre à deux températures différentes : $\mathfrak{T}_1 > T_x$ et $\mathfrak{T}_2 < T_x$.

» Si l'on supposait que, pour une même concentration m, il y ait équi-

libre à trois températures différentes, il faudrait admettre que $\frac{\partial C}{\partial m}$ (C capacité calorifique du mélange, sans action chimique) change de signe à une certaine température. Je poserai comme postulat que cela est impossible.

» *Premier cas.* — $\frac{\partial m}{\partial T}$ toujours positif. Pour une composition définie par a, m, il y a équilibre à $\mathfrak{T}_1$; alors $\frac{\partial \Phi}{\partial a} = 0$.

» A $T < \mathfrak{T}_1$, avec la même composition, le premier système doit se former : $\frac{\partial \Phi}{\partial a}$ est négatif, $\frac{\partial S}{\partial a}$ est aussi négatif; le premier système se forme avec dégagement de chaleur.

» A $\mathfrak{T}_1$, la $a^{\text{ième}}$ molécule du corps A disparaît, et un équivalent du deuxième système se forme en absorbant une quantité de chaleur

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{T}_1 \frac{\partial S}{\partial m}.$$

» A $T > \mathfrak{T}_1$, on a

$$\frac{\partial S}{\partial m} = \frac{\mathfrak{L}}{\mathfrak{T}_1} + \int_{\mathfrak{T}_1}^{T} \frac{\partial C}{\partial m} \frac{dT}{T}.$$

» Puisque $\frac{\partial m}{\partial T}$ est toujours positif, dans le mélange a, m, la $a^{\text{ième}}$ molécule du corps A ayant disparu, ne se reformera jamais, quelle que soit l'élévation de température. Avec les mêmes inégalités et le même raisonnement que dans ma Note du 10 décembre dernier, on est amené à conclure que $\frac{\partial C}{\partial m}$ ne peut être négatif (cette $a^{\text{ième}}$ molécule représente la molécule considérée dans cette Note du 10 décembre).

» *Second cas.* — La conclusion précédente est encore valable quand $\frac{\partial m}{\partial T}$ positif change de signe à une température $T_x < \mathfrak{T}_1$, le raisonnement étant indépendant de cette température T_x.

» Dans ce cas, le mélange a, m peut encore être en équilibre chimique à $\mathfrak{T}_2 < T_x$; mais $\frac{\partial S}{\partial m}$ y est négatif; donc, à une température T_y, comprise entre $\mathfrak{T}_1$ et $\mathfrak{T}_2$, $\frac{\partial S}{\partial m}$ a changé de signe et, par suite, $\frac{\partial C}{\partial m}$ est différent de zéro.

» II. Le même raisonnement peut être appliqué au déplacement de l'équilibre, sous volume constant, par élévation de la température.

» III. Si l'on admet que le mélange gazeux obéit aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et si l'on admet encore le postulat accepté plus haut,

que $\frac{\partial C}{\partial m}$ et $\frac{\partial c}{\partial m}$ ne dépendent pas de la température (ou tout au moins leur signe), on trouve par le calcul que, quel que soit l'état d'équilibre initial, que la pression reste constante ou que le volume soit invariable, le système dont la formation accroît la chaleur spécifique du mélange tend à remplacer entièrement l'autre quand la température tend vers l'infini.

» De plus, on sait qu'à une température constante quelconque, si le volume croît au delà de toute limite, le système dont la formation accroît (sous pression constante) le volume du mélange tend à déplacer entièrement l'autre.

» *Conclusion.* — Le système dont la formation accroît le volume du mélange, et qui déplace l'autre quand le volume croît, est aussi celui qui tend à composer seul le mélange gazeux lorsque la température croît au delà de toute limite, que la pression reste constante ou que le volume soit invariable. Sa formation accroît la chaleur spécifique du mélange, et l'accroissement est plus grand sous pression constante que sous volume constant.

» De cette conclusion on peut tirer facilement celle de ma Note sur la chaleur spécifique des composés gazeux dissociables. »

PHYSIQUE. — *Théorie de la machine de Wimshurst sans secteurs.* Note de M. **Bordier**, présentée par M. d'Arsonval.

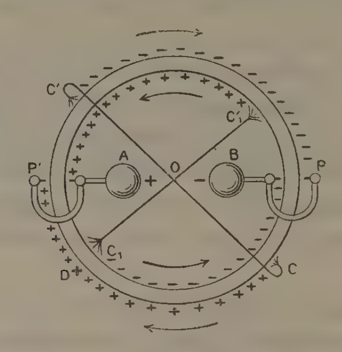
« De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer le fonctionnement de cette machine statique; mais aucune ne rend compte de tous les phénomènes observés, soit pendant l'amorçage, soit pendant la marche de la machine. Celle que je vais exposer n'a pas les mêmes inconvénients, et toutes les déductions que l'on peut en tirer sont exactement vérifiées par l'expérience.

» Considérons une machine à plateaux ou à cylindres, par exemple le modèle construit par Bonetti, avec ses conducteurs diamétraux cc' et $c_1c'_1$, et ses doubles peignes P et P′ reliés aux collecteurs A et B.

» Pour amorcer la machine, dont les cylindres ou les plateaux d'ébonite tournent en sens inverse, comme l'indiquent les flèches, il suffit d'appuyer le doigt bien sec, ou mieux recouvert d'or mussif, sur un des cylindres ou plateaux, en face des balais de l'un des conducteurs diamétraux c_1, par exemple en D. L'expérience montre qu'alors le pôle positif va se fixer sur

le collecteur A situé dans le sens de la rotation du cylindre sur lequel le doigt est appuyé.

» Sous l'influence du frottement exercé par l'épiderme sec sur l'ébonite, le corps frotté s'électrise négativement, tandis que le corps frottant l'épiderme s'électrise positivement; cette charge positive qui se trouve en face des balais c_1 provoque un phénomène d'influence qui a pour conséquence de faire écouler par ce balai c_1 de l'électricité négative sur le cylindre intérieur. Cette électricité négative est transportée dans le sens de la rotation, d'abord en face du balai c, puis en face du peigne P, organes sur lesquels elle agit par influence. Au niveau du balai c, il va y avoir écoulement d'électricité positive, laquelle sera transportée par le cylindre extérieur dans le sens de la flèche vers le peigne P′, qui sera soumis à l'influence de charges positives. Les peignes P et P′ se trouvent ainsi respectivement en présence d'électricité négative, d'une part, et d'électricité positive, d'autre part.



» Les phénomènes d'influence qui vont immédiatement se manifester auront donc pour conséquence de développer une charge négative sur le collecteur B et une charge positive sur le collecteur A, ce qui déjà est en parfait accord avec l'expérience.

» Mais les collecteurs A et B, il faut le remarquer, sont isolés, et les charges qu'ils possèdent créent un champ donnant naissance encore à des phénomènes d'influence : le conducteur B va agir sur les balais c et c'_1, les plus rapprochés de lui, et par ces balais s'écouleront des charges positives qui, étant entraînées par les cylindres ou les plateaux dans le sens des flèches, iront par induction augmenter la quantité d'électricité positive contenue sur le collecteur A; de même le collecteur A agira sur les balais c' et c_1, les plus voisins de lui, et par ces balais s'écouleront des

charges négatives qui, grâce au sens de rotation des cylindres ou des plateaux, iront augmenter par induction, en passant entre le double peigne P, la quantité d'électricité négative contenue sur le collecteur B.

» Le fonctionnement de la machine est maintenant établi et les charges des collecteurs vont en croissant de plus en plus jusqu'à l'obtention du régime permanent.

» Pour s'assurer de l'exactitude de la théorie que je viens d'indiquer, on peut la soumettre à différentes épreuves :

» 1° Au lieu d'amorcer en appuyant le doigt sur l'un des cylindres ou plateaux, on peut utiliser une lame d'ébonite frottée que l'on place pendant la rotation très près du cylindre et à l'endroit où le doigt était appliqué. La lame étant électrisée négativement provoque les mêmes phénomènes d'influence que l'épiderme, mais en sens contraire; aussi le pôle négatif doit-il alors s'établir en A et le pôle positif en B. C'est ce que l'expérience confirme exactement;

» 2° Si les choses se passent comme il a été expliqué plus haut, on doit pouvoir amorcer et faire fonctionner la machine quand les balais c' et c'_1 ont été enlevés. C'est encore ce que l'expérience vérifie. Dans ces conditions, le débit n'est pas diminué autant qu'on pourrait le croire *a priori* : à l'aide de la bouteille électrométrique de Lane, j'ai trouvé qu'*à vitesse de rotation égale* on obtiendrait vingt-neuf étincelles en deux minutes, la machine étant munie de tous ses balais, et vingt et une étincelles, les balais des extrémités c' et c'_1 des conducteurs diamétraux étant enlevés. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure de la période des ondes utilisées dans la Télégraphie sans fil.* Note de M. C. TISSOT, présentée par M. A. Cornu.

« Nous nous sommes proposé de mesurer assez approximativement la valeur des longueurs d'onde généralement utilisées dans nos communications par télégraphie sans fil ([1]). La mesure de cette période présente un certain intérêt au point de vue pratique : c'est en la faisant varier méthodiquement que l'on peut espérer réaliser la résonance du transmetteur et du récepteur, et M. Slaby a récemment exécuté dans cette voie une série de recherches qui paraissent avoir été couronnées de succès. Nous nous sommes borné à faire varier la période de manière à obtenir, selon les cas, soit une communication à grande distance, soit une communication à distance modérée avec interposition d'obstacles en utilisant et exagérant au

---

([1]) Ces communications servent à transmettre en service courant des ordres, et les différents dispositifs auxquels nous faisons allusion fonctionnent effectivement depuis le mois d'octobre 1900.

besoin les phénomènes de diffraction. La connaissance exacte de la période qui se trouve réalisée dans les conditions de fonctionnement normal d'un poste de télégraphie sans fil, connaissance que le calcul ne peut fournir que d'une manière bien incertaine, doit permettre de faire l'étude des différents facteurs qui influent sur la transmission, longueur et diamètre des antennes, capacité, longueur de l'étincelle, et potentiel explosif, etc., en opérant à coup sûr à période égale.

» Nous avons donc attaqué directement la mesure de la période de l'oscillateur en employant le procédé de Feddersen, procédé qui a été porté à un haut degré de perfection dans les récentes expériences de M. Décombe, dont nous nous sommes inspiré.

» Ce procédé consiste à recevoir l'image de l'étincelle sur un miroir concave animé d'un mouvement rapide de rotation et à la renvoyer sur une plaque photographique où elle se trouve dissociée et fixée. Nous avons dû faire subir au dispositif de M. Décombe plusieurs modifications.

» Dans une première série d'essais exécutés au cours de l'année 1900, nous nous étions servi de l'appareil à miroir tournant déjà utilisé par M. Décombe. Cet appareil, qui appartient au lycée Henri IV, avait été mis obligeamment à notre disposition. Il présentait certaines imperfections qui en rendaient l'usage incommode et rendaient les mesures tout à fait incertaines. Le miroir présentait d'ailleurs une surface trop faible pour pouvoir réaliser l'éclairement voulu de la plaque. Nous ne pouvions opérer dans les circonstances choisies et particulièrement favorables où s'était placé M. Décombe. Ce physicien opérait avec des oscillateurs *fermés* et faisait éclater l'étincelle dans l'huile de vaseline. Pour nous placer dans les conditions mêmes de la transmission par télégraphie sans fil, nous devions utiliser l'étincelle telle qu'on l'emploie, c'est-à-dire éclatant dans l'air entre les boules de l'oscillateur.

» Nous avions besoin, d'autre part, de connaître aussi exactement que possible la vitesse de rotation du miroir.

» Nous avons donc fait établir un appareil à train d'engrenages qui porte un miroir notablement plus grand que celui de l'appareil de M. Décombe ($2^{cm},6$ au lieu de $1^{cm},5$ de diamètre) et assez robuste pour permettre de maintenir la constance de la vitesse, 400 tours à 500 tours par seconde, pendant la durée des mesures.

» Le miroir est mobile autour d'un axe horizontal et est monté sur ce train d'engrenages qui donne exactement une multiplication de 20.

» Le mouvement est transmis au premier mobile par courroie à l'aide d'une petite dynamo.

» L'évaluation de la vitesse par la mesure du nombre des vibrations du *son d'axe* ne nous a pas paru présenter une garantie suffisante d'exactitude. Ce son d'axe se trouve d'ailleurs en partie masqué dans l'appareil que nous employons par le bruit du train d'engrenages.

» On utilise le premier mobile du train d'engrenages à l'entraînement d'un commu-

tateur tournant qui décharge *n* fois par seconde un condensateur étalonné dans un galvanomètre différentiel que l'on maintient au zéro par un courant permanent d'intensité connue. Ce dispositif, qui a été indiqué par M. Lippmann, a été utilisé depuis par divers expérimentateurs.

» Pour la commodité de l'observation, le procédé est utilisé, dans le cours d'une série de mesures, par méthode de *déviation* et non de réduction à *zéro*.

» L'étalonnage préalable exact a été opéré au galvanomètre différentiel et contrôlé par une méthode stroboscopique, observation à l'aide d'un électrodiapason muni d'une fente de rais équidistants tracés sur un disque entraîné par l'axe du miroir; la lecture de la déviation galvanométrique fournit immédiatement la valeur de la vitesse au moment même de l'expérience et permet de contrôler à tout instant la valeur de cette vitesse.

» Les épreuves obtenues présentent certains des caractères décrits et reproduits par Feddersen, mais pas tous. Nous comptons revenir plus tard sur cette question. Elles diffèrent complètement de celles qui ont été obtenues par M. Décombe; ce qui n'a rien de surprenant, étant donné les conditions toutes différentes de l'expérience.

» Telles qu'elles, elles ne se prêtent pas aux mesures et indiquent à peine le caractère oscillatoire de la décharge. Mais leur caractère se modifie complètement si l'on interpose devant le miroir tournant, et sur le trajet du faisceau incident, une lentille cylindrique de grande distance focale qui étale légèrement les images absolument rectilignes de l'étincelle.

» Les épreuves présentent alors une série de franges équidistantes, d'intensités décroissantes, *extrêmement nettes*, et dont il est possible de mesurer la largeur.

» Pour obtenir la netteté voulue, nous avons éprouvé de grandes difficultés, principalement à cause de la production d'images multiples avec des miroirs épais. Le miroir de l'appareil employé par M. Décombe présentait lui-même ce défaut.

» Après avoir fait exécuter aussi parfaitement que possible des miroirs qui ne donnaient pas encore la finesse désirable, nous les avons remplacés d'abord par une lentille plan-convexe argentée.

» Mais, pour rendre ces images absolument achromatiques, nous avons eu recours finalement à un miroir travaillé optiquement et argenté par le procédé Foucault. Les images sont alors devenues parfaites.

» Nous nous bornerons à consigner les résultats généraux suivants. Ils ont été obtenus en donnant à la capacité du système oscillateur-antenne une valeur bien déterminée par addition de capacités auxiliaires à la partie inférieure de l'antenne. Ces capacités ont été choisies de manière à ne pas

altérer le régime des transmissions, tout en permettant d'obtenir un système toujours comparable. Dans ces conditions, la période est parfaitement déterminée. Les franges obtenues sur les épreuves sont nettes et rigoureusement équidistantes. La période est donc unique et demeure invariable pour une longueur donnée de l'antenne et une même longueur d'étincelle.

» Cette période varie, non seulement avec la longueur de l'antenne, ce qui est évident, mais aussi avec la longueur de l'étincelle. Les périodes que nous avons mesurées sont comprises (pour première approximation) entre $0,6\ 10^{-6}$ seconde et $1,8\ 10^{-6}$ seconde.

» L'amortissement se traduit sur les épreuves par la décroissance de l'intensité et de la longueur des images.

» Cet amortissement est toujours très marqué, parfois assez considérable pour que l'on ne distingue nettement que trois ou quatre images au plus. »

TÉLÉGRAPHIE. — *Télautographe Ritchie*. Note de M. **Brauer**, présentée par M. Lippmann.

« Le télautographe Ritchie est un appareil destiné à transmettre l'écriture et, d'une façon générale, tout dessin ou tracé linéaire à une distance quelconque en utilisant les lignes téléphoniques à deux fils.

» Toutes les tentatives faites depuis Caselli jusqu'à Gray et M. Pherson reproduisaient l'écriture soit par des hachures juxtaposées, soit par des impulsions successives de la plume.

» Dans l'appareil Ritchie, tous les mouvements du crayon de l'expéditeur se transmettent fidèlement, d'une façon continue, régulièrement et sans saccades; la transmission se fait électriquement sans employer de mouvements d'horlogerie ni d'engrenages.

» Chaque appareil formant un poste se compose de deux parties distinctes, le transmetteur et le récepteur.

» Un circuit de communication entre deux postes comprend donc un transmetteur, la ligne, et un récepteur.

» Voici maintenant en quelques mots le principe des différentes fonctions de l'appareil.

» 1. *Reproduction des mouvements du crayon parallèlement à la surface du papier.* — Le crayon du transmetteur est relié à un système de bras articulés dont les deux extrêmes (A) et (B) sont calés sur deux axes qui par leur rotation produisent des variations de résistance dans deux

rhéostats intercalés chacun sur un des fils de ligne et relié à une de leurs extrémités au pôle positif de la batterie locale. Au poste récepteur, les deux fils de ligne aboutissent chacun à un galvanomètre Deprez-d'Arsonval très robuste, chaque bobine galvanométrique étant reliée par une de ses extrémités au fil et par l'autre au pôle négatif de la batterie locale. Ces deux bobines actionnent un système de bras articulés identique à celui du transmetteur et portant la plume. Les deux pôles libres des batteries sont reliés à la terre, sur laquelle se ferme le circuit.

» Lorsque l'on déplace le crayon du transmetteur, la résistance varie dans chacun des rhéostats et, par suite, l'intensité du courant qui passe dans chaque bobine galvanométrique. Les rhéostats ont été établis de façon que les variations d'angles des bras (A et B) du transmetteur soient reproduites identiquement par les bras correspondants (A′, B′), qui sont fixés directement sur les axes des bobines galvanométriques. Il s'ensuit pour la plume du récepteur un déplacement identique à celui du crayon du transmetteur. . . . .

» 2. *Mouvement de la plume perpendiculairement au papier.* — Pour obtenir sur le récepteur la séparation des mots et les corrections, il faut que la plume se pose sur le papier et se soulève en même temps que le crayon du transmetteur. Le dispositif employé est le suivant. La plaque sur laquelle repose le papier où l'on écrit reçoit, sous la pression du crayon, un léger déplacement vertical qui établit un contact envoyant du courant dans le circuit primaire d'une bobine de Ruhmkorff. Le circuit secondaire de cette bobine est placé en pont sur les deux fils de lignes par l'intermédiaire d'un condensateur. Au récepteur, un relais est également placé en pont sur les mêmes fils par l'intermédiaire d'un autre condensateur. Les courants alternatifs induits étant arrêtés par la self-induction des galvanomètres, ils se développent dans le circuit formé par les fils de ligne, le relais et les condensateurs. Pendant tout le temps que le crayon appuie sur le papier, l'armature du relais est attirée et la plume pose sur le papier. Aussitôt que le crayon abandonne le papier, les courants alternatifs cessent, le relais abandonne son armature, et la plume se soulève.

» 3. *Mouvement du papier et prise d'encre.* — L'avancement du papier est obtenu en poussant, avec le crayon du transmetteur, jusqu'à fond de course, et relâchant ensuite un levier placé à gauche du papier. A chaque mouvement, le papier avance de 15 millimètres; en même temps un commutateur coupe et rétablit le courant qui passe sur la ligne. Un relais placé dans le récepteur et ayant son enroulement en série avec la ligne aban-

donne et attire son armature, et agit sur le circuit local d'un électro qui produit à chaque période un avancement du papier de 15 millimètres. La plume, qui, au moment où l'on fait avancer le papier, se trouve au-dessus de l'encrier, est plongée dans l'encre par la simple pression d'un bras attaché au châssis d'avancement du papier.

» En somme, le télautographe est, avec le télégraphe et le téléphone, un troisième agent qui vient compléter nos moyens d'économiser le temps et de supprimer la distance, mais qui a cet avantage sur les deux autres de laisser entre les mains du destinataire un autographe qu'il peut recevoir même en son absence. »

PHYSIQUE. — *Sur la radio-activité induite et les gaz activés par le radium.* Note de MM. **P. Curie** et **A. Debierne**, présentée par M. H. Becquerel.

« Dans une précédente Communication, nous avons établi que la radio-activité induite n'est pas produite par le rayonnement direct des sels de radium, mais qu'elle se communique par l'air de proche en proche, depuis le sel de radium jusqu'aux corps qui s'activent [1]. Nous avons cherché à préciser le rôle des gaz dans ce phénomène, et voici les résultats nouveaux que nous avons obtenus.

» La matière active, contenue dans une petite ampoule ouverte, est placée avec le corps à activer (une lame de cuivre, par exemple) dans un tube scellé, rempli d'air à la pression atmosphérique. Le corps s'active peu à peu et finit par prendre une activité limite, toujours la même pour la même matière radio-active. En remplaçant, dans cette expérience, l'air par l'hydrogène, on observe la même activation limite. On peut encore répéter cette expérience avec de l'air en faisant varier la pression dans le tube; nous avons constaté qu'avec une pression assez basse (1^{cm} de mercure) la limite de l'activation est encore la même. Par conséquent, la quantité et la nature du gaz en présence n'ont pas d'influence sur la radio-activité induite.

Le résultat n'est pas le même lorsque, au lieu de faire un vide partiel dans le tube, on y fait un vide très parfait (pression mesurée à la jauge inférieure à $\frac{1}{1000}$ de millimètre de mercure), et *lorsqu'on maintient ce vide pendant toute la durée de l'expérience*, en faisant marcher la trompe à mercure

---

(1) *Comptes rendus*, février 1901.

d'une façon continue. Dans ces conditions le corps ne s'active pas ; bien plus, s'il a déjà été activé, son activité disparaît. Ainsi la radio-activité induite ne se propage plus lorsqu'on supprime toute pression dans l'appareil.

» Si, après avoir fait un vide très parfait, on isole l'appareil de la trompe, on constate au bout d'un temps plus ou moins long que la lame de cuivre s'est activée aussi fortement que dans l'air. Mais, en même temps que la lame s'active, des gaz occlus se dégagent de la substance active et déterminent dans le tube une faible pression dont la grandeur varie avec l'échantillon étudié. On peut recueillir les gaz occlus dont l'apparition coïncide avec celle de la radio-activité induite. Pour cela on fait d'abord un vide aussi parfait que possible sur la substance radio-active, puis on chauffe celle-ci, et les gaz dégagés sont extraits à l'aide de la trompe à mercure. En même temps, au moyen d'un petit tube de Geissler soudé sur l'appareil, on examine le spectre de ces gaz. Nous n'avons trouvé dans ce spectre aucune raie nouvelle. Généralement le spectre des gaz carbonés domine ; on aperçoit aussi les raies de l'hydrogène, celles de l'azote et celles de la vapeur de mercure provenant de la trompe.

» Les gaz recueillis, dont le volume est petit, sont, malgré leur faible masse, violemment radio-actifs. Ces gaz, agissant au travers du verre de l'éprouvette qui les contient, impressionnent en un instant une plaque photographique enveloppée de papier noir, et déchargent très rapidement les corps électrisés. Leur activité est telle qu'elle provoque la fluorescence du verre de l'éprouvette, qui est lumineux dans l'obscurité. Ce verre noircit rapidement comme lorsqu'il est exposé au rayonnement des corps les plus fortement radio-actifs. L'activité du gaz activé diminue constamment, mais avec une lenteur extrême : du gaz recueilli depuis dix jours est toujours très fortement actif.

» L'air du laboratoire dans lequel nous travaillons depuis plusieurs années est devenu progressivement de plus en plus conducteur ; il n'est plus possible d'avoir un appareil bien isolé et l'on ne peut plus faire que des mesures grossières à l'électromètre. Cet état déplorable ne nous semble pas pouvoir s'expliquer par le rayonnement direct des poussières radio-actives disséminées dans le laboratoire ; il est probablement dû en grande partie à la formation continue de gaz radio-actifs analogues à ceux dont nous venons de parler [1].

---

[1] C'est ainsi que l'air confiné dans toute boîte close qui séjourne dans le labora-

» En chauffant du chlorure de baryum hydraté dans le vide, nous avons obtenu une certaine quantité d'eau distillée qui a été recueillie dans une ampoule. L'eau s'est montrée radio-active; cette eau évaporée ne laissait aucun résidu radio-actif; si on la conserve en tube scellé, son activité ne disparaît que très lentement.

» Nous ne pensons pas encore avoir élucidé le mécanisme de la propagation de la radio-activité induite. On peut, il est vrai, supposer que des gaz ordinaires contenus dans l'air s'activent au contact de la matière radio-active et se diffusent ensuite en communiquant, par contact, leur activité aux autres corps; mais bien des faits ne sont pas expliqués avec cette manière de voir. En effet, l'activation limite est sensiblement indépendante de la pression et de la nature du gaz; de plus, la propagation de l'activité par les tubes capillaires semble beaucoup trop rapide pour pouvoir être produite par une simple diffusion des gaz. »

PHYSIQUE. — *Production directe des rayons X dans l'air.* Note de M **A. Nodon**, présentée par M. Lippmann.

« L'expérience m'a démontré que les rayons X peuvent être produits *directement dans l'air* et en dehors du vide de Crookes : des rayons X prennent naissance sous l'influence simultanée de *radiations ultra-violettes* et d'un *champ électrique*.

» Si l'on crée un champ électrique entre les deux armatures d'un condensateur à air et qu'on dirige un faisceau de radiations ultra-violettes sur l'une des armatures, il y a production de rayons X.

» Ces rayons X se propagent suivant la même direction que les lignes de force électriques du champ. Ils ne sont pas émis dans d'autres directions. Ils possèdent une activité plus considérable quand la direction des lignes de force du champ est la même que celle de la propagation des radiations ultra-violettes, c'est-à-dire quand l'armature éclairée est de polarité négative.

» L'activité des rayons X émis est ensuite fonction : de l'intensité du champ électrique, de l'intensité des radiations ultra-violettes, de la longueur

---

toire finit par devenir très fortement conducteur, et sa conductibilité est très supérieure à celle de l'air de la pièce. Il suffit d'ouvrir la boîte pour faire tomber cette conductibilité.

d'onde de celles-ci, et enfin de la nature des substances à la surface desquelles ils prennent naissance.

» Les propriétés générales des rayons X produits directement dans l'air sont identiques à celles des rayons X produits au moyen des ampoules de Crookes.

» Ils déchargent les corps électrisés après leur passage au travers de l'aluminium et du carton noir paraffiné. Ils possèdent des propriétés photogéniques. Les radiations ultra-violettes qui servent à produire les rayons X peuvent être obtenues à l'aide de diverses sources, telles que : l'étincelle électrique, l'effluve électrique, l'arc voltaïque ordinaire et enfin l'arc voltaïque qui se produit entre deux crayons de graphite munis d'âmes en aluminium.

» La charge électrique du champ était obtenue à l'aide d'une petite machine électrostatique. Les mesures étaient faites au moyen d'un électromètre de modèle spécial à feuille d'or unique enfermée dans une cage de Faraday. Les appareils étaient dans l'obscurité, afin d'éviter l'action actinique des rayons lumineux extérieurs.

» Une première série de recherches a été effectuée au moyen du dispositif suivant :

» Une feuille d'aluminium mince fermait l'ouverture centrale d'un disque de carton noir. Un plateau métallique de diamètre plus petit que le disque était disposé parallèlement à celui-ci et à une distance variant de 10^{cm} à 30^{cm}. L'ensemble de l'appareil était isolé.

» La feuille d'aluminium et le plateau métallique formaient les deux armatures d'un condensateur plan.

» La source de radiations ultra-violettes était disposée devant la feuille d'aluminium. Celle-ci formait écran aux radiations.

» En chargeant le condensateur et en éclairant la surface extérieure de l'aluminium, on constatait la production de rayons X sur la face intérieure de ce métal.

» L'activité des rayons X produits était alors sensiblement atténuée par suite du passage de ces rayons au travers de l'aluminium.

» Un second dispositif permettait d'éviter cette cause d'affaiblissement.

» Ce dispositif se composait d'une feuille d'aluminium isolée, qu'on inclinait à 45°, sur un faisceau de radiations ultra-violettes.

» Un conducteur, réuni à la terre, était disposé dans l'obscurité, à 30^{cm} environ de la face éclairée de l'aluminium.

» L'ensemble formé par la feuille d'aluminium isolée et le conducteur à la terre était susceptible de réaliser un condensateur électrostatique.

» En chargeant ce condensateur et en éclairant la face interne de la feuille d'aluminium, il y avait production de rayons X.

» La propagation des rayons X s'effectuait dans ces conditions, suivant la déviation des lignes de force du champ.

» Comme ces rayons X n'avaient pas à traverser l'épaisseur de l'aluminium, ils possédaient une activité plus considérable que dans l'expérience précédente.

» Les phénomènes *actino-électriques* sembleraient trouver leur explication dans la production directe, dans l'air, de rayons X, sous la double influence de radiations ultra-violettes et d'un champ électrique. »

PHYSIQUE. — *Méthode de détermination des poids atomiques fondée sur les lois de transparence de la matière pour les rayons* X; *poids atomique de l'indium.* Note de M. L. **Benoist**, présentée par M. Lippmann.

« Les lois de transparence de la matière pour les rayons X, exposées dans mes deux précédentes Communications ([1]), constituent la base d'une nouvelle méthode de détermination directe ou de vérification des poids atomiques, méthode plus générale et, à certains égards, plus précise que celle qui résulte de la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques des éléments. En effet, l'opacité spécifique d'un corps simple, ou ce qui la représente pratiquement, son équivalent de transparence défini et mesuré, comme je l'ai précédemment expliqué, dans des conditions bien déterminées, constitue une constante physico-chimique bien plus étroitement liée au poids atomique que la chaleur spécifique, puisqu'elle est indépendante de tout ce qui peut faire varier cette dernière.

» Cette constante peut être déterminée, par un examen physique aussi simple que rapide, soit sur l'élément lui-même, soit sur un mélange ou un composé connu qui le contienne. La valeur numérique obtenue assigne à l'élément donné une place déterminée sur la courbe d'isotransparence qui correspond aux conditions choisies; de là, aussi, une valeur déterminée assignée au poids atomique. On peut augmenter au besoin la sensibilité du procédé, en modifiant la pente de la courbe par une transformation logarithmique.

» Enfin cette méthode contient un précieux élément de contrôle fourni

([1]) L. Benoist, *Comptes rendus*, 11 février et 4 mars 1901.

par l'étude du radiochroïsme de l'élément considéré, c'est-à-dire par le sens et la grandeur des variations de son équivalent de transparence lorsque l'on passe d'une courbe à une autre, en modifiant la qualité des rayons X employés.

» J'ai appliqué cette méthode à l'*indium*, dont la place dans la classification des corps simples est encore discutée, les chimistes ayant à choisir entre deux valeurs possibles, 75,6 et 113,4, de son poids atomique.

» Tout récemment, MM. C. Chabrié et E. Rengade ont repris la question (voir *Comptes rendus*, 31 décembre 1900 et 25 février 1901). La formation des aluns d'indium et des métaux alcalins leur a permis de conclure à la trivalence de l'indium, à ses analogies chimiques avec les métaux à sesquioxydes, et par suite au poids atomique 113,4. Ayant aussi obtenu l'acétylacétonate d'indium $[(CH^3-CO)^2=CH]^3In$, ils ont pu en déterminer le poids moléculaire, non directement, il est vrai, par la densité de vapeur, ce sel n'étant pas volatil sans décomposition, mais par l'ébullioscopie, et sont arrivés à la même conclusion.

» Il était donc intéressant de soumettre la question à la méthode nouvelle dont je viens d'exposer les principes.

» J'ai pu utiliser, grâce à l'obligeance de M. Chabrié, l'acétylacétonate d'indium bien cristallisé, et tout dernièrement l'indium métallique très pur, préparés par ce chimiste.

» Malgré la petite quantité de sel ($0^{gr},440$) et l'inégale grosseur des cristaux que je ne voulais pas pulvériser, j'ai pu déterminer avec une précision satisfaisante l'équivalent de transparence de l'acétylacétonate d'indium pour la qualité de rayons X et pour les conditions d'épaisseur auxquelles se rapporte la courbe principale qui figure dans ma Communication du 4 mars dernier.

» Le nombre obtenu a été de $3^{dgr},6$.

» Connaissant, d'autre part, les équivalents des éléments constitutifs de ce sel, sauf celui de l'indium lui-même, j'ai pu calculer ce dernier; soit $E=1^{dgr},05$.

» Or, cette valeur éloigne absolument l'indium de la région des poids atomiques voisins de 75; car, pour cette valeur, l'équivalent de l'indium devrait être $E=1^{dgr},7$, sensiblement égal à celui de l'arsenic (voir la courbe précitée). Elle le met, au contraire, incontestablement à la suite de l'argent ($P_a=108$) et du cadmium ($P_a=112$), dans la région où les équivalents de transparence sont égaux ou un peu inférieurs à $1^{dgr},2$. L'épreuve était donc décisive. La comparaison directe de l'indium à l'arsenic d'une part, à l'argent et au cadmium d'autre part, ne le fut pas moins.

» Mais la méthode comporte, ainsi que je l'ai dit, un précieux moyen de contrôle. Si l'on se reporte aux deux courbes d'isotransparence que j'ai publiées, on voit que, dans la région de l'arsenic, la courbe des rayons mous s'écarte très notablement de celle des rayons de dureté moyenne, et que l'équivalent de l'arsenic varie *du simple au double* en passant de la première à la seconde. Au contraire, dans la région de l'ar-

gent et du cadmium, et un peu au delà, les deux courbes se confondent presque, avec des écarts à peine de l'ordre *du dixième*, pour se séparer de nouveau vers les poids atomiques très élevés. Il y a là une particularité très intéressante, sur laquelle j'aurai l'occasion de revenir.

» Or, en soumettant le sel d'indium, côte à côte avec l'arsenic d'une part, l'argent et le cadmium d'autre part, à ce changement de rayons X, j'ai pu constater très nettement qu'il se comporte comme l'argent, et non comme l'arsenic. Donc le radiochroïsme de l'indium, fonction lui-même de son poids atomique, conduit aux mêmes conclusions que la mesure de son équivalent de transparence.

» Enfin, l'échantillon d'indium métallique, que j'ai pu étudier à son tour, en le laminant à diverses épaisseurs et en le soumettant aux mêmes épreuves que l'acétylacétonate, m'a fourni sur tous les points une vérification absolument concordante. En particulier, la mesure directe de son équivalent de transparence, dans les conditions déjà employées, m'a fourni une valeur presque identique à celle que j'avais calculée au moyen du sel :

Équivalent de l'indium	calculé par l'acétylacétonate....	1,05
	mesuré directement..........	1,10

» *Conclusions.* — La transparence de l'indium pour les rayons X, avec tous les caractères de variation qui l'accompagnent, assignent à ce corps simple le poids atomique 113,4, à l'exclusion formelle de la valeur 75,6. »

CHIMIE. — *Action de l'hydrogène sur le réalgar et réaction inverse. Influence de la pression et de la température.* Note de **M. H. Pélabon**, présentée par M. Troost.

« En faisant réagir l'hydrogène en tube scellé sur le réalgar en excès, en présence de masses variables d'arsenic, on observe [1], quand la masse de ce dernier corps est supérieure à une certaine limite, que la proportion d'hydrogène sulfuré produit ne dépend que de la température et reste constante pour une même valeur de celle-ci, si l'on fait varier les proportions relatives de réalgar et d'arsenic.

» *La pression du gaz n'exerce aucune influence sur la composition limite du système gazeux.* Si l'on introduit l'hydrogène dans les tubes sous des pressions égales à la moitié, au quart de la pression atmosphérique, on observe en effet que le rapport R de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré dans le mélange à la pression totale de celui-ci ne change pas.

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 416; 13 août 1900.

» Si l'on fait réagir l'hydrogène sur le sulfure seul, hors de la présence de l'arsenic, on n'arrive plus au même résultat; la pression influe sur la valeur de R.

» *Plus la pression est faible, plus la valeur de ce rapport est élevée et s'éloigne du nombre qu'on obtient en opérant en présence d'un excès d'arsenic.* — Ainsi, tandis qu'avec des tubes où le gaz hydrogène est introduit à la température ordinaire, sous une pression voisine de la pression atmosphérique, on trouve à 610° un nombre voisin de 93,07, on a dans les mêmes conditions de température, pour une pression moitié moindre de l'hydrogène introduit, R = 95,25 et pour une pression voisine de 190^{mm}, R = 96,03 (R est ici exprimé en centièmes).

» Pourvu qu'à la température de l'expérience le réalgar ne soit pas complètement vaporisé, la valeur de R est indépendante de la masse de ce corps.

» Dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic, c'est un phénomène inverse qu'on observe. Les résultats suivants montrent que *plus la pression du gaz est faible, plus la valeur de* R *est faible.*

» La température des expériences est toujours égale à 610° :

Valeurs de la pression à 15°.	Valeurs de ρ en centièmes.
759 mm	65,01
379	63,70
320	61,72
177	59,69

» Ces résultats sont d'accord qualitativement avec la théorie thermodynamique de la dissociation.

» Si l'on admet que l'on a la réaction

$$\underbrace{As^2S^2[2\text{ vol.}]}_{1} + \underbrace{2H^2[4\text{ vol.}]}_{2} = \underbrace{2H^2S[4\text{ vol.}]}_{3} + \underbrace{As^2[1\text{ vol.}]}_{4},$$

les différents corps qui entrent dans cette réaction étant affectés des indices 1, 2, 3, 4, placés au-dessous de chacun d'eux, on peut écrire entre les pressions P_1, P_2, P_3, P_4 des différents gaz ou vapeurs la relation

$$(1) \qquad \frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4 P_4} = F(T).$$

» Dans le cas où l'arsenic et le sulfure sont en excès, on a

$$P_1 = \varphi(T), \qquad P_4 = \psi(T),$$

par suite,

$$R = \chi(T).$$

» 1° Supposons qu'on fasse agir le gaz hydrogène sur le réalgar; on aura

$$P_1 = \varphi(T),$$

par suite

(2) $$\frac{P_2^4}{P_3^4 P_4} = f(T).$$

Pour une autre valeur de la pression totale

(3) $$\frac{P_2'^4}{P_3'^4 P_4'} = f(T),$$

et, par suite,

(4) $$\frac{P_2^4}{P_3^4 P_4} = \frac{P'^4}{P_3'^4 P_4'} = \ldots = f(T).$$

» L'équation (1) de la réaction montre que l'on a à chaque instant :

$$P_3 = 4P_4.$$

» Donc les relations (4) peuvent être remplacées par les suivantes :

(5) $$\frac{P_2^4}{P_3^5} = \frac{P_2'^4}{P_3'^5} = \ldots = f_1(T).$$

» Enfin, si l'on se rappelle que R est donné par l'égalité

$$R = \frac{P_3}{P_2 + P_3} \times 100,$$

on a

(6) $$\frac{(100 - R)^5}{P_2 R^5} = \frac{(100 - R')^5}{P_2' R'^5} = \ldots = f_1(T).$$

» La discussion mathématique de cette relation fait voir, conformément à l'expérience, que quand la pression totale du mélange gazeux augmente la valeur du rapport R diminue.

» 2° L'étude de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arsenic conduit à la discussion d'une relation un peu différente. Dans ce cas on a, en effet,

$$P_2 = 2P_1 \qquad \text{et} \qquad P_4 = \psi(T).$$

» Un calcul analogue au précédent donne

$$(7)\qquad \frac{P_2(100-R)^2}{R^2}=\frac{P'_2(100-R')^2}{R'^2}=\ldots=f_2(T).$$

» On observe ici que, quand la pression totale du mélange gazeux décroît, la valeur de R décroît aussi, ce qui est bien conforme avec les résultats expérimentaux.

» Les nombres obtenus dans les deux cas ne vérifient pas quantitativement les relations (6) et (7) d'une manière satisfaisante. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *La chaleur de formation des acétals comparée à celle des composés isomères.* Note de M. **Marcel Delépine.**

« La comparaison des chaleurs de formation des acétals avec celles des composés isomères de constitution et de fonctions différentes permet de faire quelques observations intéressantes. Elle montre, au plus haut degré, la différence thermique qui existe entre un corps dérivé d'une seule chaîne carbonée et un corps dérivé de plusieurs chaînes carbonées, réunies par l'oxygène, susceptibles, en général, de se disloquer par fixation d'eau.

» Des déterminations faites sur les éthers et les composés isomères [1], sur les hydramides et leurs isomères non hydratables [2], on a déjà pu tirer cette conclusion que la chaleur de formation du composé unitaire l'emporte sur celle du composé dédoublable. Voici quelques exemples se rapportant à l'éther ordinaire comparé à l'alcool isobutylique, à l'éther méthylformique comparé à l'acide acétique, à l'anisol et au *p.*-cresylol.

	Formation.		Formation.	Différence.
	Cal		Cal	Cal
$C^2H^5.O.C^2H^4$ liq...	70,5	$C^4H^7.OH$ liq.......	85,5	15,0
$H.CO.O.CH^3$ liq...	93,4	$CH^3.CO.OH$ liq....	117,2	23,8
$C^6H^5.O.CH^3$ liq....	30,6	$C^7H^7.OH$ liq.......	52,9	22,3

» Or les acétals que j'ai étudiés précédemment possèdent un grand nombre de liaisons oxygénées, et nous allons étendre ces comparaisons avec les corps dont la chaleur de formation a été fixée.

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. I, p. 551 et 664.

(2) Delépine, *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 178; t. CXXVI, p. 343, 48.

» Le méthylal et l'acétal sont les isomères respectifs du propylglycol et de la pinacone; on trouve

				Différence.
$CH^2\langle^{OCH^3}_{OCH^3}$ liq.........	$96^{Cal},4$	$CH^2OH.CH^2.CH^2OH$ liq...........	$127^{Cal},7$	$2 \times 15^{Cal},6$
$CH^3-CH\langle^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$ liq...	118,45	$(CH^3)^2=COH.COH=(CH^3)^2$ sol...	151,1	$2 \times 16,3$

C'est environ deux fois la différence qui existe entre un alcool et un éther-oxyde de même formule.

» Le formal et l'acétal du glycol sont isomères respectivement des acides propionique et butyrique; on a

				Différence.
$CH^2\langle^{O-CH^2}_{O-CH^2}$ liq...............	$80^{Cal},3$	$CH^3.CH^2.CO^2H$ liq..........	$122^{Cal},5$	$2 \times 21^{Cal},1$
$CH^3-CH^2\langle^{O-CH^2}_{O-CH^2}$ liq........	94,4	$CH^3.(CH^2)^2.CO^2H$ liq........	135,2	$2 \times 20,4$

c'est-à-dire environ deux fois la différence qu'il y a entre les mêmes acides et les éthers éthylformique et éthylacétique qui n'ont qu'une liaison oxygénée (diff. resp. : $24^{Cal},3$ et $19^{Cal},1$).

» Le diformal de l'érythrite $CH^2-CH-CH-CH^2$ a quatre liaisons oxygénées;
O CH² O   O CH² O

il est isomère de l'acide adipique $CO^2H-(CH^2)^4-CO^2H$, et le diacétal est isomère des acides subériques $CO^2H-(CH^2)^6-CO^2H$. Les chaleurs de formation donnent :

				Différence.
Diformal de l'érythrite...	$166^{Cal},2$	Acide adipique....	$241^{Cal},9$	$4 \times 18^{Cal},9$
Diacétal » ...	$188^{Cal},6$	Acide subérique...	$247^{Cal},9$	$4 \times 15^{Cal},0$

» Ces valeurs pourraient encore être comparées à celles de certains éthers d'acides bibasiques à deux liaisons oxygénées, lesquelles tiendraient à peu près une place intermédiaire.

» Enfin, un acide de formule $C^9H^{14}O^6$ que l'on supposerait homologue de l'acide tricarballylique $C^6H^8O^6$ aurait pour chaleur de formation probable 350^{Cal}, et ce nombre surpasserait de 6×17^{Cal} la chaleur de formation du triformal de la mannite $CH^2-CH-CH-CH-CH-CH^2$, qui a six liaisons oxygénées.
O CH² O   O CH² O   O CH² O

» En somme, la différence entre un formal et un acide isomère passe ainsi successivement de 2×21^{Cal}, à $4 \times 18^{Cal},9$ et à 6×17^{Cal}; elle est toujours considérable, tout en paraissant s'amoindrir avec la multiplicité des liaisons oxygénées. La différence est un peu moindre pour les acétals.

» De ces comparaisons dérive immédiatement l'étude d'un cas plus

intéressant, fréquent dans la série aromatique, où les mêmes composants, aldéhyde et phénol (au lieu d'alcool), peuvent donner lieu, soit à la formation d'un acétal de phénol, soit à la formation d'un diphénol isomère où le groupement carboné de l'aldéhyde s'est attaché directement au carbone du phénol. Ce diphénol doit avoir une chaleur de formation plus élevée.

» J'ai vérifié le fait sur le formal du β-naphtol $CH^2 \langle {OC^{10}H^7 \atop OC^{10}H^7}$ et son isomère le β-dinaphtylol-méthane $CH^2 \langle {C^{10}H^6OH \atop C^{10}H^6OH}$. Voici les chaleurs de combustion par gramme :

β-dinaphtylol-méthane..	$8261^{cal},8$	$8244^{cal},5$	$8250^{cal},6$	Moyenne...	$8252^{cal},2$
Formal du β-naphtol....	$8342^{cal},2$	$8322^{cal},1$	$8341^{cal},5$	Moyenne...	$8335^{cal},6$

» D'où l'on déduit :

		Dinaphtylol.	Formal.
Chaleur de combustion moléculaire	à volume constant...	$2475^{cal},7$	$2500^{cal},7$
	à pression constante.	2477,4	2502,4
Chaleur de formation moléculaire......................		54,9	29,9

» Ainsi, la chaleur de formation du composé où l'oxygène n'est pas doublement lié au carbone surpasse celle de l'isomère de constitution acétalique de 25^{Cal}, soit $2 \times 12^{Cal},5$, chiffres de l'ordre de grandeur de ceux qui se rapportent au méthylal, à l'acétal et aux glycols isomères, toutefois un peu moindres.

» On a encore pour les réactions génératrices :

$$CH^2O \text{ diss.} + 2\,C^{10}H^8O \text{ sol.} = \begin{cases} CH^2(C^{10}H^6OH)^2\text{sol.} + H^2O \text{ liq.}\dots & +26^{Cal},1 \quad (1) \\ CH^2(OC^{10}H^7)^2\text{sol.} + H^2O \text{ liq.}\dots & +1^{Cal},1 \quad (2) \end{cases}$$

» Le nombre $1^{Cal},1$ laisserait supposer que la réaction de formation ou de décomposition du formal est réversible. Mais il n'en est rien, car les composants mis en liberté dans une décomposition, par exemple, s'uniront non pas suivant le second mode, mais suivant le premier, qui échappe à la réversibilité par suite de la nature unitaire du composé formé. En fait, j'ai vérifié par l'expérience que le formal du β.-naphtol, chauffé à 100° pendant une dizaine d'heures avec dix fois son poids d'alcool absolu et une goutte d'acide chlorhydrique, s'était transformé en son isomère. Ce résultat et les précédentes déterminations entreprises sur les acétals viennent donc corroborer et étendre les relations thermiques qui existent entre différents isomères. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la valeur acidimétrique des acides benzoïques monosubstitués.* Note de M. **G. Massol.**

« J'ai étudié thermiquement les trois acides oxybenzoïques, les trois acides nitrobenzoïques, les acides ortho-, chloro- et iodobenzoïques et les acides *o*- et *p*-bromobenzoïques. Pour chacun d'eux, j'ai déterminé la chaleur de neutralisation par la soude, la chaleur de dissolution du sel de soude anhydre et, pour quelques acides, la chaleur de dissolution dans l'eau (vers $+15°$) lorsque la solubilité a été suffisante; mais, en général, ces acides sont fort peu solubles dans l'eau.

» A l'aide de ces données, j'ai calculé les chaleurs de formation des sels de soude anhydres et solides, à partir des éléments solides. Tous les nombres ci-dessous correspondent à l'équation générale

$$\text{Acide sol.} + \text{NaOH sol.} = \text{sel anhydre sol.} + H^2O \text{ sol.} + Q.$$

» Toutes les déterminations ayant été faites dans les mêmes conditions de température et de dilution, les chaleurs de formation obtenues, comparées à celles du benzoate de soude, permettent d'apprécier l'influence de l'atome de Cl, Br, I ou du groupement OH et NO^2 substitué, et de mesurer thermiquement l'accroissement de l'acidité de la molécule.

» 1° *Acides oxybenzoïques.* — L'introduction d'un oxhydrile phénolique dans la molécule benzoïque augmente l'activité chimique du carboxyle si la substitution est effectuée en position *ortho*, tandis que l'influence est très faible pour les substitutions en *méta* et *para*.

» C'est ce que montrent les chaleurs de formation de sels de soude de ces trois acides, comparées à celles du benzoate de soude.

	Cal	
Benzoate de soude........................	+17,40	(B.)
Ortho-oxybenzoate de soude................	+19,15	(M.)
Méta-oxybenzoate de soude................	+17,77	(M.)
Para-oxybenzoate de soude................	+17,79	(M.)

» 2° *Acides bromobenzoïques.* — Les acides ortho et para-bromobenzoïques m'ont donné des résultats analogues :

	Cal	
Ortho-monobromobenzoate de soude.........	+17,99	(M.)
Para-monobromobenzoate de soude..........	+17,39	(M.)

» L'acide bromé en position ortho dégage $0^{Cal},59$ de plus que l'acide benzoïque,

tandis que l'acide para dégage la même quantité de chaleur; l'action du brome en position para est nulle.

» 3° *Acides chloro et iodobenzoïques.* — Je n'ai étudié que les acides ortho, les méta et para n'ayant pu être obtenus dans un état de pureté suffisant (les dosages de Cl et I à l'état de sels d'argent ne correspondaient pas exactement à un acide monosubstitué).

Ortho-monochlorobenzoate de soude.... ...	$+18^{Cal},87$ (M)
Ortho-monoiodobenzoate de soude.........	$+17^{Cal},73$ (M)

l'influence de l'atome d'halogène substitué est très nette pour le chlore, assez faible pour l'iode.

» 4° *Acides nitrobenzoïques.* — Ces acides donnent des résultats analogues, mais l'influence du groupe NO^2 est beaucoup plus considérable que celle des haloïdes et se fait encore sentir très nettement en position para.

	Cal
Ortho-nitrobenzoate de soude................	+ 20,36 (M)
Méta-nitrobenzoate de soude	+ 19,39 (M)
Para-nitrobenzoate de soude.................	+ 19,31 (M)

» Si maintenant on compare les quantités de chaleur dégagées par les acides substitués en position ortho par des radicaux différents, et si l'on met en évidence l'augmentation de chaleur dégagée par rapport à l'acide benzoïque :

	Cal	Différence. Cal
Benzoate de soude	+ 17,40	»
Ortho-nitrobenzoate de soude	+ 28,39	+ 2,99
Ortho-oxybenzoate de soude.......	+ 19,15	+ 1,75
Ortho-chlorobenzoate de soude.....	+ 18,87	+ 1,47
Ortho-bromobenzoate de soude.....	+ 17,99	+ 0,59
Ortho-iodobenzoate de soude	+ 17,73	+ 0,33

on observe qu'en position *ortho* c'est le groupe NO^2 qui détermine la plus forte augmentation de chaleur, puis vient l'oxhydrile et enfin, par ordre décroissant : le chlore, le brome et l'iode.

» En position *méta*, l'acide nitrobenzoïque dégage nettement plus de chaleur que l'*o*-benzoïque ($+2^{Cal}$); l'acide *m*-oxybenzoïque ne donne qu'une augmentation de $+0^{Cal},37$.

» Enfin en position *para* l'influence de NO^2 se fait encore sentir : $+0^{Cal},4$; l'oxhydrile OH produit la même augmentation, mais le brome n'a plus aucune action. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage de l'anéthol à l'acide anisique par cinq oxydations successives.* Note de M. J. **Bougault**.

« Dans une Note antérieure [1], j'ai déjà fait connaître les deux premiers termes de cette série d'oxydations ; j'ai montré, en effet, que l'anéthol, traité par I et HgO, donne l'aldéhyde $CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases} CHO \\ CH^3 \end{cases}$, et que ce dernier, oxydé par l'oxyde d'argent, donne l'acide correspondant $CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases}$.

» En continuant l'oxydation, on peut transformer cet acide, par le mélange chromique, en acétone $CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3$.

» Cet acétone, à son tour, traité par le MnO^4K, en milieu alcalin, devient l'acide-acétone $CH^3O - C^6H^4 - CO - CO^2H$.

» Enfin, le MnO^4K en milieu acide transforme facilement l'acide-acétone en acide anisique $CH^3O - C^6H^4 - CO^2H$.

» Cette suite de réactions est également fournie, avec des rendements variables, par l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol, et semble bien, par suite, être caractéristique de la chaîne propénylique.

» 1. *Préparation du paraméthoxyacétophénone* $CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3$. — On peut l'effectuer à partir de l'acide paraméthoxyhydratropique, comme je l'ai dit plus haut, mais il est plus avantageux, au point de vue des rendements (70 pour 100 au lieu de 30 à 40 pour 100), d'employer la combinaison du bisulfite de soude avec l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique.

» On prend 30gr de cette combinaison bisulfitique, 90gr de $Cr^2O^7K^2$ grossièrement pulvérisé, et l'on met le tout dans un matras avec 120gr d'eau. On y verse d'abord 60gr d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'eau. On chauffe doucement pour commencer la réaction; celle-ci s'effectue ensuite d'elle-même et devient très énergique. Il se produit une vive effervescence, qu'on modère si besoin est, tout en laissant à la réaction une allure assez vive.

» Dès que le dégagement gazeux se ralentit, on ajoute une nouvelle dose de 60gr d'acide sulfurique dilué au $\frac{1}{2}$, puis, un peu après, une troisième dose de 60gr, et on laisse la réaction s'achever d'elle-même.

» Pendant toute l'opération il se dégage une odeur très nette d'aldéhyde anisique.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, 25 juin 1900.

» Lorsque le liquide est suffisamment refroidi, on l'épuise à l'éther; ce dernier est lavé à l'eau, puis avec une solution faible de carbonate de soude pour enlever des traces d'acide anisique. Finalement, on l'évapore et l'on obtient un résidu huileux qui ne tarde pas à cristalliser.

» On purifie par traitement à l'éther de pétrole bouillant, qui le dissout et l'abandonne par refroidissement.

» J'ai identifié ce corps, par son point de fusion (38°) et le dosage de C et H, avec le paraméthoxyacétophénone obtenu antérieurement par l'action du chlorure d'acétyle sur l'anisol en présence du chlorure d'aluminium et en solution sulfocarbonée.

» 2. *Préparation de l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique,*

$$CH^3O - C^6H^4 - CO - CO^2H.$$

Ce corps a déjà été obtenu par action de MnO^4K sur l'anéthol [1]; on obtient en même temps de l'acide anisique, qui ne se produit pas en opérant comme je l'indique ci-dessous.

» On dissout à chaud 20gr de MnO^4K dans 300cc d'eau; on ajoute 15cc de lessive de soude, et on laisse refroidir complètement. On ajoute alors 4gr de paraméthoxyacétophénone, et on laisse en contact pendant 12 heures en agitant fréquemment.

» Au bout de ce temps on verse la liqueur, devenue verte, dans un peu de bisulfite de soude pour détruire le manganate; on filtre, on acidule par HCl et l'on agite avec de l'éther. Celui-ci, lavé à l'eau, puis évaporé, laisse comme résidu l'acide-acétone en question. (Rendement, 90 pour 100.)

» Cet acide est un peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine, presque insoluble à froid dans l'éther de pétrole, peu soluble à chaud.

» Il cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd en partie à la température ordinaire. Anhydre, il fond à 88°-89°. Maintenu à une température de 50° à 70°, il se sublime lentement en flocons lanugineux très légers.

» Sa solution aqueuse précipite l'azotate d'argent; le précipité se redissout à chaud. Le sel de baryum est également peu soluble à froid.

» L'identification a été faite par le point de fusion et l'analyse du sel de baryum.

» 3. *Acide anisique,* $CH^3O - C^6H^4 - CO^2H$. — Enfin, l'acide-acétone précédent, traité par une solution de MnO^4K acidulée par SO^4H^2, est oxydé instantanément à froid, avec production quantitative d'acide anisique.

---

[1] Garelli, *Gazetta chimica italiani.*, t. XX, p. 693.

» Cette dernière opération termine la série des oxydations successives qui, de l'anéthol, conduisent à l'acide anisique, en permettant d'isoler quatre termes intermédiaires.

» Je résume ci-dessous les diverses étapes de cette oxydation régulière, en mettant, en regard de chaque terme, les agents qui le fournissent à partir du précédent.

(Anéthol)	$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CH^3$
Par HgO et I	$CH^3O - C^6H^4 - CH \langle {CHO \atop CH^3}$
Par Ag^2O alcalin	$CH^3O - C^6H^4 - CH \langle {CO^2H \atop CH^3}$
Par mélange chromico-sulfurique	$CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3$
Par MnO^4K alcalin	$CH^3O - C^6H^4 - CO - CO^2H$
Par MnO^4K acide	$CH^3O - C^6H^4 - CO^2H$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la loi des auxochromes*. Note de M. **P. Lemoult**, présentée par M. Moissan.

« Dans une Note récente (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 485), MM. Camichel et Bayrac énoncent la conclusion suivante : « La loi des auxochromes n'existe pas davantage pour les composés du triphénylméthane » que pour les indophénols ».

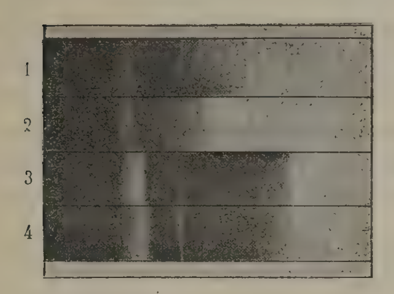
» Je crois que cette opinion n'est pas suffisamment justifiée; voici quelques reproductions de photographies qui montrent ce que l'on doit penser de cette loi. J'ai employé les quatre colorants suivants :

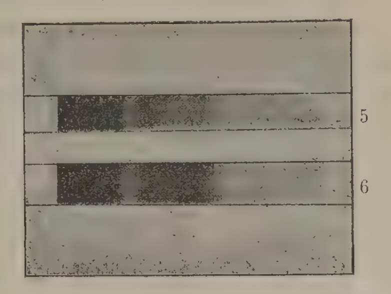
Premier groupe : 2 Azote tertiaires.	n° 1. Oxalate de tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol, n° 2. Sulfate de tétraéthyldiamidotriphénycarbinol.
Second groupe : 3 Azote tertiaires.	n° 3. Chlorhydrate d'hexaéthyltriamidotriphénylcarbinol, n° 4. Diméthyldiéthyldibenzyltriamidotriphénylcarbinol disulfonate de Na;

et j'ai photographié celles des radiations qu'ils laissent passer en solution aqueuse (1 molécule-gramme = 1000^{lit}) sous une épaisseur constante, l'éclairement, la durée de pose et de développement restant constants. La raie D sert de repère.

» Les épreuves 1 et 2 présentent, en allant de gauche à droite, une bande blanche, image de la bande lumineuse rouge, puis la raie D, puis une seconde bande blanche plus large, variable de l'une à l'autre; elle constitue le caractère individuel de chaque colorant.

» Les épreuves 3 et 4 présentent la même disposition.





» Si l'on examine celles des bandes qui sont à gauche de la raie D, on voit qu'elles se prolongent presque exactement sur les épreuves 1 et 2 (caractère de famille) et que, sur les épreuves 3 et 4, il en est très sensiblement de même, quoique la bande 4 déborde légèrement la bande 3. De plus, chacun de ces groupes est très nettement déplacé par rapport à l'autre. Ceci montre que la bande lumineuse rouge des spectres d'absorption des colorants du triphénylméthane occupe la même position quand ils ont 2 atomes d'azote tertiaires auxochromes, ou bien quand ils en ont 3, mais que cette position varie de l'un à l'autre cas. C'est en cela que consiste la loi des auxochromes.

L'opinion de MM. Camichel et Bayrac est basée sur l'étude photométrique de ces bandes; ils en ont conclu qu'elles commencent dans le spectre visible pour se terminer dans l'infra-rouge. Quoique leurs observations soient arrêtées à la radiation $0^{\mu},740$ environ, on doit admettre que la transparence des solutions étudiées persiste au delà de cette radiation, jusqu'à une limite inconnue qu'il serait utile de déterminer. Mais quoi qu'il en soit de cette limite, elle ne saurait avoir d'influence sur la loi des auxochromes, dont l'existence est liée à la possibilité de déterminer *pratiquement* le bord gauche (du côté de l'infra-rouge) des bandes lumineuses visibles. Voici comment j'opère pour cette détermination : le spectroscope est muni d'un réticule que l'on déplace dans la bande jusqu'à ce qu'il cesse d'être visible; on éclaire alors le micromètre resté jusque-là dans l'obscurité et on lit la division correspondante. En opérant ainsi, les solutions

dont il a été question plus haut m'ont donné, dans les conditions où elles ont été photographiées :

N° 1. Bande rouge de 4 à 30.	Moy. : 16.	N° 3. Bande rouge de 6 à 42.	Moy. : 25.
N° 2. » de 2 à 28.		N° 4. » de 6 à 46.	

Déplacement moyen.................. 9 divisions.

» La possibilité de ces déterminations ne m'est pas personnelle ; je l'ai fait constater à de nombreux observateurs, et MM. Camichel et Bayrac l'ont reconnue eux-mêmes, puisqu'ils disent : « Le milieu de la bande rouge va » du côté de l'infra-rouge » (*Comptes rendus,* t. CXXII, p. 194), ou bien : « La bande rouge occupe une position invariable » (*Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 1002), et puisqu'ils ont, en outre, fixé cette position par un chiffre :

Position de la bande rouge sur le micromètre oculaire......... 28 et 29

« Nous avons trouvé comme position de la bande 40, au lieu de 28 » (*Comptes rendus,* t. CXXII, p. 194 et 195). Avec une approximation, sans doute, très voisine de celle qui a paru suffisante à ces observateurs pour affirmer la fixité de la bande rouge dans le cas des indophénols, on peut affirmer l'exactitude de la loi des auxochromes ; j'ajoute que cette approximation a toujours été suffisante pour les applications d'ordre chimique (détermination de quelques formules de constitution) que j'ai faites et que je publierai ultérieurement.

» Mais, quoi qu'il en soit, la loi des auxochromes ne présente pas un caractère absolu, et son application est assez laborieuse ; je crois être parvenu à m'affranchir de ces inconvénients par l'étude des déformations des spectres d'absorption avec la dilution.

» Si l'on dilue, par exemple, les solutions n°s 3 et 4, la largeur de la bande des radiations absorbées diminue, peu du côté rouge, plus rapidement de l'autre côté ; pour une dilution convenable (de 1 mol. dans 50000^{lit} à 1 mol. dans 100000^{lit}), cette bande se fragmente en deux ; les épreuves n°s 5 et 6 (durée de pose : 5 minutes au lieu de 30 minutes pour l'épreuve n° 3) représentent l'état du spectre à ce moment : une bande blanche, image du rouge, puis une première bande noire à peu près limitée par la raie D, puis une bande blanche, puis une seconde bande noire plus large et moins intense que la première, puis enfin une très large bande blanche de radiations non absorbées ; l'épreuve n° 6 est faite dans les mêmes conditions avec le colorant n° 4. Si l'on dilue encore, on observe « le spectre ininter-

» rompu présentant seulement une ombre grisâtre » que j'ai déjà signalé (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 144). Cette ombre, qui caractérise ces sortes de spectres-limites, occupe la même place que la première des bandes noires dont je viens de parler. Dans le cas actuel, depuis la dilution 1 mol. = 25000^{lit} jusqu'à 1 mol. = 200000^{lit}, le maximum d'obscurité reste à la division 86; cela détermine les radiations de plus facile absorption; au delà de cette limite, l'ombre grise devient difficile à saisir. Pour un colorant du même groupe que 3, le n° 4, par exemple, quand on atteint une dilution suffisante, la bande d'absorption limite se fixe très sensiblement au même point : division 84.

» Les colorants 1 et 2 donnent lieu aux mêmes observations, mais la bande limite se fixe cette fois en une position différente, division 63 pour le n° 1 et division 60 pour le n° 2; d'un groupe à l'autre, le déplacement est très net.

» J'espère tirer de ces faits, en les généralisant, un énoncé absolu de la loi des auxochromes et se prêtant facilement aux applications de cette loi. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le naphtylol-naphtyl-oxy-naphtylméthane*

$$OH - C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O.$$

Note de M. R. Fosse, présentée par M. A. Haller.

« On l'a préparé en appliquant la réaction de Baeyer à l'aldéhyde oxynaphtoïque et au β-naphtol.

» A une solution acétique de 2 molécules de naphtol β, 1 molécule d'aldéhyde oxynaphtoïque, on a ajouté une très grande quantité d'acide sulfurique et l'on a abandonné longtemps le mélange à froid. Quand il ne s'est plus formé de cristaux on a traité par l'eau, essoré le précipité et lavé à la soude. Le produit très peu soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone bouillants, est très soluble dans le nitrobenzène chaud et assez soluble dans l'acétone. On a fait d'abord cristalliser dans le nitrobenzène, puis dans l'acétone. On obtient alors de beaux cristaux incolores devenant blancs par dessiccation. Point de fusion 273°.

» Ce corps possède bien la formule

$$OH - C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O;$$

il s'est formé d'après l'équation

$$OH - C^{10}H^6 - CHO + 2C^{10}H^7OH = OH - C^{10}H^6 - CH\left\langle\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\right\rangle O + 2H^2O.$$

» L'analyse et la cryoscopie lui attribuent la formule

$$C^{31}H^{20}O^{2}.$$

» *Cryoscopie.* — Quoique très soluble à chaud dans le nitrobenzène il est trop peu soluble à froid pour être cryoscopé dans ce dissolvant. L'éther méthylique, qui possède une solubilité supérieure à 1 pour 100, a permis une détermination très approchée.

Trouvé : M = 431. Théorie pour $C^{31}H^{20}O^{2}$: M = 438.

» Quoique possédant un OH phénolique, ce corps ne se dissout pas dans les alcalis; on peut en attribuer la cause à son grand poids moléculaire; il se dissout pourtant dans les alcalis en solution alcoolique et l'eau le précipite de ses solutions.

» La preuve de l'existence de l'OH est démontrée par la formation d'un dérivé acétique, d'un éther méthylique, éthylique; enfin la synthèse de ce corps, en partant de $OH - C^{10}H^{6} - COH$, prouve bien que l'OH est phénolique ([1]).

» *Éther acétique :* $CH^{3} - CO^{2} - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O$ obtenu en chauffant avec l'anhydride acétique et faisant cristalliser dans le benzène; point de fusion 285°. L'analyse a donné pour le carbone 83,34, 84,24, 84,46; la théorie exige 84,97. Pour l'hydrogène, on a trouvé 4,66, 4,8; théorie, 4,72. Le dosage de l'acide acétique a donné 12,3 pour 100; théorie, 12,87.

» *Éther méthylique :* $CH^{3} - O - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O$ obtenu par l'action de $CH^{3}I$ sur une solution alcoolique potassée, point de fusion 255°. L'analyse a donné C = 87,61; la théorie exige 87,61. Pour l'hydrogène H = 5,20; théorie, 5,02.

» *Éther éthylique :* $C^{2}H^{5} - O - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O$; point de fusion 304°.

» *Formule de constitution :* Les deux seules formules de constitution possibles

---

([1]) *Synthèse du méthoxynaphtyl-naphtyl-oxy-naphtylméthane*

$$CH^{3}O - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O.$$

Pour démontrer que l'OH est bien phénolique, nous avons, sur le conseil de M. Haller, fait réagir l'éther méthylique de l'aldéhyde oxy-naphtoïque sur le naphtol β. Nous avons obtenu le méthoxynaphtyl-naphtyl-oxy-naphtylméthane

$$CH^{3} - O - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O$$

fondant à 255°, identique au dérivé méthylique obtenu en faisant agir $CH^{3}I$ sur $C^{31}H^{20}O^{2}$ en solution potassique.

La synthèse de ce corps a eu lieu suivant l'équation

$$CH^{3} - O - C^{10}H^{6} - COH + 2C^{10}H^{7}OH = CH^{3}O - C^{10}H^{6} - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{10}H^{6}\end{matrix}\right\rangle O + H^{2}O.$$

sont les suivantes :

$C^{10}H^6-OH$ / CH / O (première formule) $C^{10}H^6-OH$ / CH / O (seconde formule)

» On sait, en effet, que dans la condensation des aldéhydes avec les phénols le carbone aldéhydique se soude toujours avec les atomes de carbone du phénol situés en para de l'OH. Quand la position para est prise, le CH se soude avec les atomes de carbone des deux molécules phénoliques situés en ortho par rapport à l'OH. Ici il y a deux positions ortho, en α et en β. Comme dans le naphtol β, la position α voisine est celle qui entre la première en réaction; nous adoptons la première formule, qui est celle d'un dérivé du pyrane possédant une partie commune avec deux noyaux naphtaléniques et qu'on peut dénommer *naphtylol-dinaphtopyrane.* »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du zinc sur le dibromure et le diiodure de tétraméthylène*. Note de M. l'abbé **J. Hamonet**, présentée par M. Georges Lemoine.

« Le triméthylène est le premier terme, le prototype d'une famille très intéressante, mais dont on connaît fort peu de membres. Après lui, on a cité le pentaméthylène, l'hexaméthylène ou hexahydrobenzène et ses homologues supérieurs, mais sans que l'on ait démontré nettement quelle analogie existerait entre eux. Jusqu'ici, malgré de nombreuses recherches, le tétraméthylène n'a pas été obtenu; on ne pouvait même en espérer la synthèse par la méthode directe : action d'un métal sur le butane dihalogéné en 1.4, puisque ce dernier n'avait pas été préparé. C'est avec le désir de combler cette lacune que j'ai entrepris la préparation du dibromobutane 1.4 et du diiodobutane 1.4, dont j'ai rendu compte ici même [1].

» On conçoit en effet qu'en enlevant l'iode ou le brome à $C^4H^8I^2.1.4$ ou $C^4H^8Br^2.1.4$ on puisse espérer la production du tétraméthylène. D'après l'hypothèse et les calculs de M. Ad. Bayer [2], une chaîne formée de quatre chaînons CH^2 devrait se fermer plus facilement et être ainsi plus stable

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 346.

(2) *Berichte*, t. II, p. 2279; 1885.

que la chaîne triméthylénique. On va voir cependant que, dans les conditions où celle-ci s'obtient, celle-là ne se forme pas.

» *Action du* $C^4H^8Br^2.1.4$ *et du* $C^4H^8I^2.1.4$ *sur le sodium, sur le zinc en présence de l'alcool.* — Si l'on fait tomber goutte à goutte soit le dibromobutane, soit le diiodobutane sur du sodium en fils contenu dans un ballon, une vive réaction ne tarde pas à se déclarer, et peut même devenir explosive. La masse charbonne, d'abondantes fumées se dégagent, et le gaz recueilli est très riche en hydrogène. Si l'on ajoute au butane dihalogéné du benzène, du toluène, du xylène, le sodium n'agit plus, même à la température d'ébullition de ces liquides. Ces expériences préliminaires me forcèrent d'abandonner la réaction de Freund pour employer celle de Gustavson.

» J'ai donc fait agir le dibromobutane et le diiodobutane sur le zinc en poudre en présence d'alcool à 75°, à 80°, à 95°, à la température d'ébullition. La réaction n'est pas très vive; il se dégage un gaz hydrocarboné, dont une faible quantité seulement est absorbable par le brome, 10 pour 100 environ, même en employant un excès de brome, suivant les recommandations faites par M. Berthelot pour le traitement du triméthylène (¹).

» Ce gaz contient en outre 20 à 30 pour 100 d'hydrogène; le reste se condense dans le mélange de glace et de sel en un liquide bouillant à + 1°, de densité égale à 0,606. Les nombres que fournit ce dernier, soit à l'analyse eudiométrique, soit à l'analyse à la grille, correspondent bien à ceux que donnerait le butane : C pour 100 trouvé, 81,2; calculé, 82,7; H pour 100 trouvé, 16,65; calculé, 17,2. Les différences entre les quantités trouvées et les quantités théoriques s'expliquent très bien par ce fait que le butane est très facilement absorbé par le caoutchouc. Une petite partie de substance a pu se perdre ainsi à la jonction de l'ampoule et du tube à combustion.

» Ainsi le diiodobutane et le dibromobutane ont été tout simplement hydrogénés. Il convient de rapprocher de cette expérience celle de MM. Zélinsky et Namounof qui, en traitant de la même façon l'hexane diiodé en 2.5. $CH^3\,CHI\,CH^2\,CH^2\,CHI\,CH^3$, ont obtenu non le diméthyltétraméthylène, qu'ils pouvaient espérer, mais uniquement l'hexane normal (²).

» *Action du diiodobutane* 1.4 *et du dibromobutane* 1.4 *sur le zinc seul.* — Pour éviter l'action hydrogénante de l'alcool, la suppression de ce corps était tout indiquée. J'essayai donc de faire réagir le zinc seul sur le butane dihalogéné. Je pouvais espérer soit du zinc tétraméthylène, soit du tétraméthylène, soit les produits de sa décomposition ou de sa transformation.

Dans un petit ballon muni de deux tubes, dont l'un devait faire fonction de baromètre et l'autre permettait de faire le vide, on a mis un excès de poudre de zinc et 2gr de diiodobutane. L'appareil a été rempli d'acide carbonique, puis on a fait le vide, et enfin le ballon a été fermé à la lampe. Quand on chauffe le ballon ainsi disposé, la réaction ne tarde pas à se produire; elle devient d'autant plus vive

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 297; 1877, et 7e série, t. XX, p. 31; 1900.

(²) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. XXXI, p. 9; 1899.

que la température est plus élevée. Un gaz se dégage, mais il n'est pas liquéfiable dans le mélange de glace et de sel, comme devrait l'être le tétraméthylène. N'y a-t-il pas à craindre que le tétraméthylène, en supposant qu'il ait été produit suivant l'équation

$$ICH^2CH^2CH^2CH^2I + Zn = ZnI^2 + (-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-),$$

n'ait été transformé en un autre corps par l'action de l'iodure de zinc? En effet, M. Berthelot a montré que le *triméthylène chauffé en présence de chlorure de zinc se transforme en propène* $CH^3-CH=CH^2$ ([1]). Pour éviter pareil changement, un second appareil fut disposé comme le premier et laissé *à la température du laboratoire* (12° *à* 16°). Au bout de quelques jours, le niveau du mercure commença de baisser lentement, puis la réaction marcha un peu plus vite, et enfin il se fit un dégagement d'environ 4^{cc} à 6^{cc} de gaz par jour.

» Ce gaz ne se liquéfie pas non plus dans le mélange de glace et de sel. Il est tout absorbable par le brome. A l'analyse il donne des nombres correspondant à ceux de l'éthylène. Pour plus de sûreté nous l'avons transformé en bromure. Celui-ci bout à 131° et fournit par le cyanure de potassium de l'acide *succinique*. C'est donc bien de l'*éthylène*.

» Ainsi cette chaîne si parfaitement symétrique, composée de quatre groupes $(-CH^2-)$, qui devait, d'après les théories de M. Ad. Bayer, se fermer plus facilement que le triméthylène, n'a pu subir la moindre flexion sans se rompre, même *à la température ordinaire*. Je ne sais si l'on peut citer *un cas plus remarquable d'instabilité moléculaire*.

» Avec le dibromure 1.4 et le zinc, la réaction est semblable, mais elle se fait plus lentement.

» Je poursuis l'étude de la décomposition du butane dihalogéné en 1.4 par d'autres métaux. »

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur certaines causes de variation de la richesse en gluten des blés*. Note de MM. **Léo Vignon** et **F. Couturier**, présentée par M. P.-P. Dehérain.

« L'étude de la variation de la teneur des blés en gluten présente un intérêt de premier ordre, que justifie, du reste, la nécessité, au point de vue alimentaire, d'augmenter le gluten des blés, ou tout au moins de ne pas accroître seulement le poids total de la récolte sans se préoccuper de la richesse en gluten.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 489.

» Les expériences dont nous avons l'honneur de communiquer les premiers résultats à l'Académie ont porté sur les points suivants :

» 1° Influence des engrais azotés sur la teneur des blés en gluten ;

» 2° Influence des engrais phosphatés sur la variation du gluten ;

» 3° Étude de la variation en gluten des blés durs cultivés en dehors de leur pays d'origine.

» L'influence des fortes fumures azotées sur le rendement total en grains est depuis longtemps démontrée; on sait aussi que le gluten augmente quand on emploie de fortes doses d'azote. Nous nous sommes proposé de déterminer dans quelle mesure se produit cet accroissement de gluten et de fixer la relation qui existe entre l'augmentation de l'azote dans l'engrais et dans le blé.

» D'autre part, nos essais ont été aussi conçus en vue de déterminer si les blés durs, qui sont en général très riches en gluten, conservent leur richesse lorsqu'ils sont cultivés en dehors de leur pays d'origine, et dans des conditions de climat et de sol différentes.

» Nous avons choisi, à cet effet, les blés d'expériences parmi les blés tendres et parmi les blés durs, les premiers étant représentés par le Goldendrop et le Riéti, les seconds par le Médéah et le Bélotourka.

» Les essais ont été commencés en 1898 au champ d'expériences de la station agronomique de Lyon, à Pierre-Bénite (Rhône).

» La terre ayant porté les récoltes a donné à l'analyse, par kilogramme :

Azote	2,10 gr
Acide phosphorique	0,46
Potasse	1,98

» Cette terre peut être considérée comme riche en azote, circonstance plutôt défavorable à nos essais.

» Les carrés d'expérience étaient au nombre de 12, chacun ayant 10^{mq} de surface. Chacune des 4 variétés de blé a été semée dans 3 parcelles A, B, C, qui ont reçu des quantités croissantes d'engrais azotés, les autres éléments fertilisants restant constants, soit, en rapportant les poids d'engrais à l'hectare :

	Azote.	Acide phosphorique.	Potasse.
A	35 kg	76 kg	50 kg
B	55	76	50
C	75	76	50

» Comme on pouvait le prévoir, les doses croissantes d'azote se sont manifestées sur les blés en herbe par une hauteur de plus en plus grande des tiges dans les carrés A, B, C. Les récoltes n'ont pu être examinées au point de vue du rendement en poids,

en raison de la petite surface cultivée, et de l'irrégularité dans la levée des grains semés.

» Les blés de chaque carré ont été transformés en farine avec un moulin de meunerie permettant d'opérer sur de petites quantités de blé et donnant une farine blutée à 70 pour 100 environ.

» Le gluten, séché à 100°, a été dosé dans ces farines par le procédé du nouet et l'azote total par la méthode Kjeldahl. On a de plus calculé la matière azotée d'après la teneur en azote, et il y a sensiblement concordance entre le gluten trouvé et le gluten calculé :

	Azote pour 100 du grain.			Gluten pour 100 calculé.			Gluren pour 100 trouvé.		
	A.	B.	C.	A.	B.	C.	A.	B.	C.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Goldendrop.	2,23	2,39	2,47	13,93	14,93	15,43	14,70	15,30	15,69
Riéti.......	1,84	1,92	1,98	11,50	12,06	12,37	11,91	12,21	12,50
Bélotourka..	2,45	2,52	2,80	15,35	15,75	17,50	15,46	15,99	17,61
Médéah.....	2,52	2,66	2,65	15,75	16,62	16,68	16,00	16,80	16,84

» De ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

» L'augmentation de la richesse du grain en gluten croît très lentement pour des augmentations notables d'engrais azotés, et il ne paraît pas que, au point de vue de la pratique agricole, il y ait lieu d'accroître les engrais azotés au delà d'une certaine limite assez rapidement atteinte. Dans le cas qui nous occupe, cette limite ne peut être déduite des expériences, le terrain employé présentant une richesse initiale en azote assez forte pour diminuer l'intensité d'action des engrais azotés additionnels et masquer leur effet dans une certaine mesure.

» Dans une autre série d'expériences, nous avons cherché à déterminer l'*influence des engrais phosphatés sur la variation du gluten*. En faisant croître la quantité d'acide phosphorique, toutes les autres conditions restant égales, on constate une diminution progressive dans la teneur du grain en azote.

» Les blés Goldentrop et Riéti ont été cultivés chacun sur trois parcelles A, B, C, ayant reçu respectivement 75^{kg}, 150^{kg} et 225^{kg} d'acide phosphorique par hectare.

» On a obtenu les taux d'azote suivants dans chaque blé :

	Azote.		
	A.	B.	C.
Goldendrop..............	$1^{gr},83$	$1^{gr},61$	$1^{gr},54$
Riéti....................	$2^{gr},07$	$1^{gr},98$	$1^{gr},82$

» On sait que l'acide phosphorique développe la production de l'amidon

dans le grain : cette augmentation d'amidon est corrélative d'une diminution de l'azote, et l'on doit attribuer à cette cause la diminution que l'on a constatée dans la richesse des blés en gluten depuis un demi-siècle. Millon ([1]) a établi en effet que les blés récoltés dans le Nord en 1848 contenaient beaucoup de matières azotées de 10,23 à 13,02, tandis qu'aujourd'hui la proportion de gluten n'est plus que de 8,96 à 10,62. Ce ne serait donc pas dans la diminution de la richesse du sol en azote dans les cultures à grands rendements qu'il faudrait chercher la cause de la perte constatée dans la teneur des blés en azote, mais bien dans la prodigalité avec laquelle on emploie les engrais phosphatés dont on connaît bien l'influence sur l'augmentation des rendements à l'hectare.

» Nous nous proposons d'étudier la variation simultanée de l'acide phosphorique et de l'azote dans les engrais et la variation de l'azote du blé correspondant. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Conduction nerveuse et conduction musculaire des excitations électriques*. Note de M. **Aug. Charpentier**, présentée par M. d'Arsonval.

« J'ai appliqué au muscle les méthodes qui m'ont servi précédemment à étudier la conduction des excitations électriques instantanées par le nerf, méthodes dont j'ai exposé le principe à l'Académie ([2]). Après avoir réséqué complètement le tronc du nerf sciatique dans la cuisse et mis à nu les masses musculaires (chez la grenouille), je disposais les électrodes au contact du vaste externe et je transportais à une patte témoin, par un fil métallique et à des intervalles variables, l'onde électrique provoquée par l'excitation. Cette onde était transmise unipolairement, comme d'habitude, c'est-à-dire que le conducteur, partant d'un point du muscle, aboutissait à un point du nerf témoin, la surface de la patte correspondant à celui-ci étant mise à la terre.

» Je me suis servi successivement des trois modes d'excitation déjà indiqués : courant direct unipolaire, faradisation unipolaire et faradisation bipolaire. J'ai ainsi reconnu l'existence d'une onde électrique cheminant dans le muscle avec une vitesse pouvant varier entre 3^m et 6^m suivant les cas.

([1]) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 95.

([2]) Voir *Comptes rendus*, 18 février, 11 mars, 18 mars 1901.

» Mais le point curieux sur lequel je désire appeler l'attention, c'est qu'indépendamment de cette transmission très lente on en observe en même temps une plus rapide, tout à fait analogue à la transmission nerveuse. En effet, j'ai trouvé pour la vitesse de cette onde, transmise concurremment avec la précédente, des valeurs variant entre 20^m et 29^m par seconde.

» Or dans ces expériences, comme on ne distingue à l'œil nu ou à la loupe, sur la surface du muscle mis à nu, aucun nerf caractérisé, il s'agit évidemment ici d'une transmission par les filets nerveux dissociés, très nombreux, qui se distribuent aux fibres musculaires; il est curieux de voir que ces filets, très minces, orientés dans des sens divers, et noyés pour ainsi dire dans la masse du tissu contractile, présentent les mêmes propriétés de transmission électrique que les cordons nerveux isolés et anatomiquement complets. Nous en conclurons que la vitesse en question caractérise non pas tant le nerf que la substance nerveuse en général.

» Ces recherches devront être complétées par l'étude de la transmission musculaire après section et dégénération du nerf et après l'action des substances toxiques. De même pour le nerf, un nouveau champ d'études est ouvert par ces méthodes, dont il importait avant tout d'exposer le principe. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Variation de l'acuité visuelle avec l'éclairage et l'adaptation. Mesure de la migration du pigment rétinien.* Note de M. **André Broca**, présentée par M. d'Arsonval.

« On admet en général, avec Helmholtz, qu'un gril de traits noirs sur fond blanc est distingué quand l'épaisseur d'un trait noir est de l'ordre de grandeur du diamètre d'un élément sensible de la rétine. Il faut, en effet, pour qu'on distingue deux traits clairs, que ceux-ci impressionnent deux éléments indépendants séparés par un autre non impressionné, sans cela la notion sera celle de la continuité. Il faut donc que deux traits blancs consécutifs empiètent assez peu sur un élément pour que celui-ci ne soit pas sensiblement impressionné, alors que les deux contigus le seront vivement.

» Quand on compare les données expérimentales à celles de l'Histologie, on voit que l'acuité visuelle réalisée chez les bons yeux pour un éclairage moyen (elle correspond à un angle de $1'$ sous-tendu par un trait noir) donne pour dimension de l'image rétinienne $0^{mm},004$, ce qui correspond à peu près au diamètre d'un cône.

» Cette théorie rend assez difficile l'explication de la variation de l'acuité visuelle avec l'intensité lumineuse. Il faut admettre pour cela que les éléments sensibles ont des sections variables avec l'intensité lumineuse. Je pense que les phénomènes actuellement connus sont suffisants pour expliquer le fait en les joignant aux expériences suivantes, relatives à l'influence de l'adaptation sur l'acuité visuelle.

» On sait que, sous l'action d'une vive lumière, le pigment rétinien migre entre les cônes et bâtonnets, formant entre eux une couche insensible à la lumière et diminuant leur section. J'ai pensé alors que cette migration devait expliquer l'existence des acuités visuelles supérieures à 1 que l'on observe pour les hautes intensités lumineuses. Pour vérifier cette manière de voir, il fallait expérimenter dans des conditions bien nettes.

Nous savons, par les Travaux de Charpentier, que les phénomènes d'adaptation se propagent autour des points frappés par la lumière (ondulations rétiniennes de toutes natures). J'ai alors pensé que l'adaptation, et par conséquent la migration du pigment, devaient dépendre de la surface excitée de la rétine, et j'ai employé un test objet de 4^{mm} de côté comprenant 6 traits blancs et 5 traits noirs se détachant sur un fond parfaitement noir.

» Un gril en papier blanc de 4^{cm} de largeur obtenu à la machine à diviser est éclairé au moyen d'un bec Auer placé dans une lanterne, et par l'intermédiaire d'une lentille diaphragmée. Un objectif photographique en donne une image aérienne parfaite, dix fois plus petite que l'objet, qu'on règle dans le plan d'un grand écran noir percé d'un trou carré de 4^{mm}. On observe cette image aérienne en arrière de l'écran noir. Un banc d'optique sert à cet effet. Un de ses supports à bonnette fixe la position de l'œil, et en porte le verre correcteur bien exact. L'image dudit objet est réglée de manière à se trouver dans la position qu'aurait le centre optique de l'œil quand l'index du pied du support est au zéro de la graduation du banc d'optique. Dans ces conditions, quand la confusion des traits arrive pour l'œil situé à 1^{m}, l'acuité visuelle est 1, avec une erreur négligeable pour ce genre de déterminations.

» On peut mesurer l'éclat du test objet en plaçant un étalon lumineux en arrière de l'écran noir, couvrant celui-ci d'un papier blanc percé d'un trou de 4^{mm}, et déterminant la distance de l'étalon qui donne à ce papier l'éclat même de l'image aérienne du test objet. Ce même dispositif peut servir à placer l'œil qui contemple cette image dans des conditions d'adaptation variables.

» Dans ces conditions, j'ai pu étudier systématiquement l'action de l'adaptation sur l'acuité visuelle. Pour éliminer toute influence due à la variation pupillaire, les observations étaient faites avec une pupille artificielle de 2^{mm} de diamètre, diamètre inférieur à celui de ma pupille dans les conditions de l'expérience.

» J'ai alors vu que, *pour les éclairements élevés du test objet* (18 à 20 carcelmètres) *l'acuité visuelle diminuait par l'adaptation à l'obscurité.*

» L'œil observé donnait une acuité de 1,15. En plaçant un papier blanc percé d'un trou pour le test objet sur l'écran noir qui le limite, et en donnant à ce papier un éclairement de six à huit carcelmètres, l'acuité visuelle passe, en un temps que je n'ai pas encore mesuré, mais qui est assez court, à 1,4. En sortant de la chambre noire pour aller contempler le ciel vivement éclairé d'un beau jour, l'acuité visuelle immédiatement mesurée est de 1,5. En éblouissant l'œil par la contemplation directe d'une lampe à incandescence vivement poussée, l'acuité visuelle monte à 1,55.

» Il est à noter que l'éclat de l'image rétinienne est celui qui correspondrait, pour une pupille de 5^{mm}, à un éclairement de 3 carcelmètres environ du test objet, et de 1 carcelmètre environ du fond blanc.

» Si nous faisons l'expérience inverse en venant du jour, nous avons le tableau suivant :

Temps	Acuité visuelle
0′	1,54
5′	1,34
15′	1,27
25′	1,15
35′	1,15

» L'acuité visuelle atteint son minimum dans le temps voulu pour l'adaptation complète à l'obscurité, d'après les expériences de Charpentier.

» Si au contraire nous prenons l'éclairement de 3,5 carcelmètres qui donne, avec la pupille artificielle, le même éclat rétinien que l'éclairement de 0,3 carcelmètre (la pupille aurait environ 6^{mm} dans ce cas) et pour lequel j'ai l'acuité visuelle 1, correspondant, dans la théorie d'Helmholtz, aux cônes jointifs, l'acuité visuelle devient indépendante de l'état de l'adaptation.

» Si l'éclairement baisse encore, pour tomber à 1,7 carcelmètre, ce qui correspondrait, sans pupille artificielle, à l'éclairement donné par 0,08 carcelmètre environ (la pupille aurait environ 8^{mm} dans ce cas), l'acuité visuelle augmente, par l'adaptation, de 0,86 à 0,97.

» Je reviendrai ultérieurement sur les phénomènes rétiniens qui peuvent expliquer ce fait; je veux seulement m'occuper des hautes lumières dans la présente Note.

» L'adaptation à la lumière diminue la sensibilité (destruction du pourpre rétinien), mais produit la migration du pigment. Nous voyons que

l'acuité visuelle mesurée avec pupille artificielle et petit test objet, pour des éclairements compris entre 3 et 20 carcelmètres, ne varie pour ainsi dire pas (1 à 1,15), si la rétine est obscurée. Au contraire, pour la rétine éblouie d'un vif éclat autour du test objet, ou venant d'être éblouie par une lumière vive, l'acuité visuelle atteint 1,55. J'ai pu même aller une fois à 1,70. Ceci s'explique nettement au moyen de la migration du pigment, en admettant qu'il se glisse entre les cônes pour les vives actions lumineuses une couche de pigment égale à 0,3 environ de leur diamètre normal, ou à 0,4 dans l'expérience où l'acuité visuelle était 1,7.

» Je conclurai de ces expériences : les mesures d'acuité visuelle en fonction de l'intensité n'ont de sens que si l'on connaît la grandeur du fond clair sur lequel se détache le test objet.

» La couche de pigment qui migre entre les cônes sous l'action de la lumière peut atteindre 1 ou 1,5 micron. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Courbes d'ascension thermométrique.* Note de M. S. **Leduc**, présentée par M. d'Arsonval.

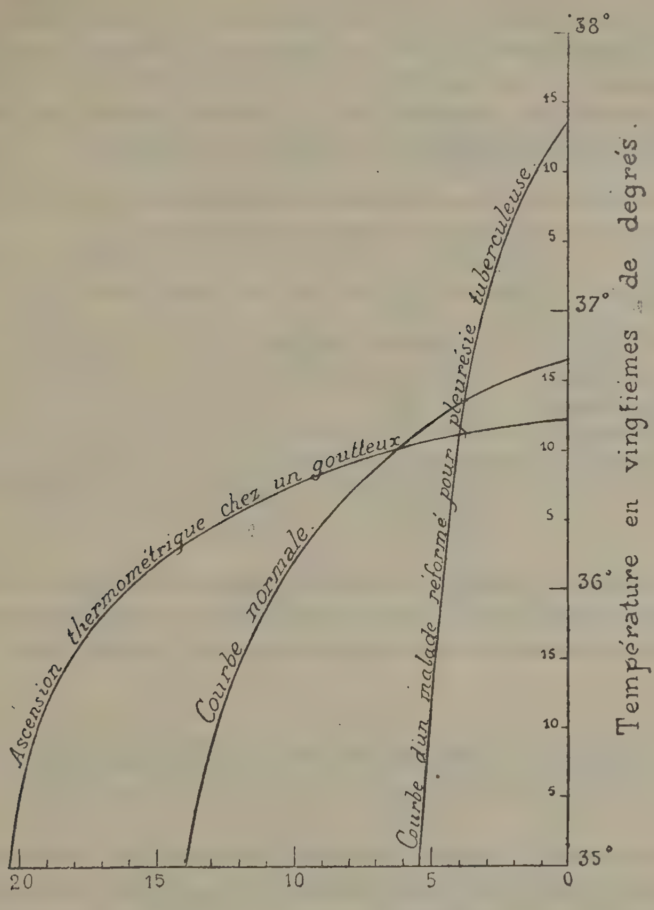
« On prend, avec un thermomètre divisé en vingtièmes de degré, la température axillaire de minute en minute, jusqu'à ce qu'elle soit devenue constante; on trace une courbe en portant les températures en ordonnées et les temps en abscisses; cette courbe représente tous les détails de l'ascension thermométrique. La différence entre deux températures, divisée par le temps de l'ascension, donne la vitesse moyenne entre ces deux températures.

» Pour une même personne, pendant la même observation, les vitesses dépendent de l'excès de la température finale sur celle considérée. *A des distances égales de la température finale, pour différents sujets, ou chez une même personne dans différentes conditions, les vitesses sont proportionnelles* AUX QUANTITÉS DE CHALEUR PERDUE PAR LES SUJETS; *à la conductibilité calorifique de la peau; ou à l'inverse de sa résistance au passage de la chaleur.*

» Ces grandeurs donnent pour le diagnostic, le pronostic des maladies, les effets du traitement, etc., des indications toujours utiles, souvent précises. On peut les rendre comparables en les multipliant par un coefficient dépendant du thermomètre, chaleur spécifique du réservoir, par exemple.

» La courbe est très sensible à toutes les influences physiologiques, pathologiques et médicamenteuses. La vitesse d'ascension diminue avec

l'âge. Elle est régulièrement très grande chez les tuberculeux, très faible chez les goutteux et les malades atteints d'ictère.



Temps comptés en minutes
à partir de la température maxima.

» Nous avons trouvé comme grandeurs proportionnelles aux pertes de chaleur pendant l'ascension du dernier degré :

» 8,5 à l'état normal, moyenne de 20 obs.;
» 16 dans la tuberculose pulmonaire, moyenne de 60 obs.;
» 12 dans les tuberculoses fermées, moyenne de 20 obs.;

» 5,5 chez les goutteux, moyenne de 7 obs.;
» 6 chez les ictériques, moyenne de 6 obs.

» Les caractères de la courbe semblent être très constants dans ces maladies. Ils permettent de découvrir des cas de tuberculose que rien ne fait soupçonner : cystite bacillaire, tuberculose vertébrale, et surtout tuberculose pulmonaire commençante. La courbe d'ascension thermométrique caractérise la prédisposition à l'invasion bacillaire.

» Chez les fébricitants, la résistance de la peau aux pertes de chaleur s'élève pendant l'ascension de la température, diminue pendant la chute.

» La plupart des antipyrétiques augmentent la conductibilité de la peau et les pertes de chaleur; ils agissent ainsi, en partie au moins, comme les applications froides.

» L'intérêt de l'étude de l'ascension thermométrique a été indiqué en 1885 par M. le professeur Grasset (*Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, Grenoble).

» Nos résultats relatifs à la tuberculose présentent une concordance remarquable avec ceux que MM. A. Robin et Binet ont obtenus par l'analyse des gaz de la respiration; les uns et les autres sont l'expression de l'augmentation des oxydations organiques.

» *En résumé :* la courbe de l'ascension thermométrique offre un moyen simple, facile et très sensible d'apprécier l'intensité des combustions organiques dans les différents états physiologiques et pathologiques. »

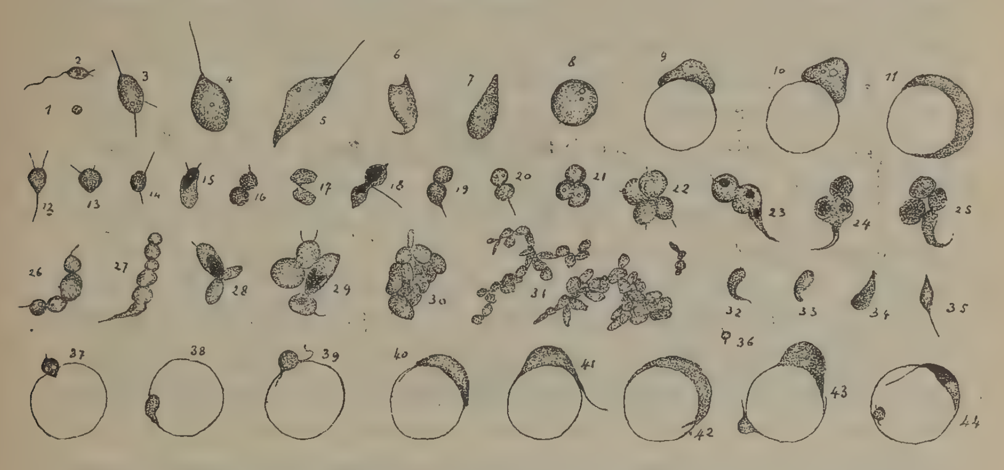
PARASITOLOGIE. — *Sur un parasite observé chez des syphilitiques*. Note de M. H. Stassano, présentée par M. Joannes Chatin.

« Dans la sérosité sanguinolente que l'on retire par ponction du ganglion satellite du chancre, on trouve des corps mobiles, parfois très abondants, qui dans les préparations fixées et colorées ont les caractères des infusoires flagellés du sous-groupe des monadines. Leurs mouvements, extrêmement vifs au sortir du corps humain, s'arrêtent au bout d'une heure ou deux.

» Les numéros 1 à 11 des figures ci-après représentent les formes principales qu'affectent ces infusoires dans le tissu lympathique, qui semble être leur milieu le plus favorable, puisque c'est là qu'ils atteignent leurs plus grandes dimensions avant de se multiplier.

» Ces infusoires, qu'ils soient ronds, ovoïdes ou pyriformes, sont toujours munis de

flagelles, ils en ont deux tout droits à une des extrémités, et un troisième, d'ordinaire plus long et flexueux, à l'extrémité opposée. Quelque forme qu'ils affectent, ces infusoires présentent des vacuoles; ils en ont en général deux dans les petites formes. Ils sont libres parmi les cellules et les nombreux mononucléaires du ganglion, mais il en est quelques-uns de fixés aux hématies qui traversent ce barrage lymphatique. Ces hématies à l'état frais se montrent dépourvues d'hémoglobine et celle-ci se retrouve à côté, dans les préparations, sous forme de beaux cristaux. Ces hématies parasitées pénètrent dans la circulation; mais à la première période de la syphilis leur nombre est très restreint, elles se montrent cependant moins rares dans le sang pris au niveau du premier territoire lymphatique contagionné.



» En examinant journellement le sang des syphilitiques à partir de l'accident primitif, on constate que les infusoires, qui ont jusque-là pullulé presque exclusivement dans la pléiade ganglionnaire, envahissent en grand nombre le sang. Les *fig.* 12 à 35 reproduisent fidèlement les formes que ces infusoires affectent alors dans la circulation. L'exactitude de ces dessins peut être contrôlée sur les photographies que j'ai l'honneur de soumettre à l'examen de l'Académie.

» Dans quelques-unes de ces formes je suis parvenu à mettre en évidence le noyau. A ce moment, ces flagellés présentent une phase très active de multiplication qui paraît se faire par bourgeonnement; dans la *fig.* 18, on peut voir le noyau de l'un de ces infusoires faire saillie dans le protoplasma du bourgeon. S'ils n'étaient pas doués de flagelles, on pourrait prendre pour des levures les chapelets et les autres amas que forment les nouveaux êtres issus de cette multiplication.

» Dans une phase plus avancée de la syphilis, en pleine éruption, le bourgeonnement s'arrête, les jeunes flagellés se détachent les uns des autres pour se fixer aux hématies. Les *fig.* 37 à 44 représentent les aspects différents que ces infusoires accusent dans le sang d'une jeune femme à l'apogée d'une poussée de papules et de plaques muqueuses. Ces parasites grandissent et leur forme s'allonge aux deux extrémités, ce qui leur

donne l'apparence des trypanosomes lorsque ces autres flagellés parasites se fixent de même aux hématies. La difficulté de colorer ces infusoires ne m'a pas permis de mettre nettement en évidence leur appareil nucléaire. Cependant, chez quelques-uns (*fig.* 44), j'ai pu remarquer que la moitié presque de leur corps fixe les couleurs avec plus d'intensité que l'autre. Dans la forme de monades décrite plus haut, le noyau se trouve à une des extrémités du corps dont il occupe une bonne partie.

» Malgré les nombreuses formes que j'ai pu étudier et dessiner, je ne puis encore faire complètement connaître le cycle évolutif et la morphologie du parasite. Je n'hésite cependant pas à mentionner qu'au cours de mes observations, suivies chez les mêmes malades, il ne s'est montré qu'au moment précis des exanthèmes et que sa disparition a coïncidé avec une amélioration spontanée ou due au traitement mercuriel.

» D'autre part, certains faits cliniques semblent trouver ici leur explication. Il a été constaté de la façon la plus certaine que le taux de l'hémoglobine du sang et le nombre des hématies, en particulier, diminuent à chaque poussée d'éruptions syphilitiques; la forme d'anémie qui en résulte est d'autant plus intense que la syphilis revêt des caractères plus graves.

» Aux altérations provoquées par le parasite dont il s'agit, lorsqu'il envahit la circulation, on peut rattacher l'extrême fragilité des hématies des syphilitiques que Murri a signalée, montrant à la fois que la majeure partie des hémoglobinuries paroxystiques se montre chez les syphilitiques. »

ZOOLOGIE. — *Le grand Acridien migrateur américain* (Schistocerca americana *Drury*) : *migrations et aire de distribution géographique*. Note de M. **J. Künckel d'Herculais**, présentée par M. Edmond Perrier.

« Suivant une opinion généralement admise parmi les naturalistes, l'Amérique est le berceau des Acridiens du genre *Schistocerca*. Stål (1873); Brunner de Wattenwyl (1877 et 1882) prétendant que le *S. peregrina* Oliv., espèce migratrice africaine et asiatique, se trouve également en Amérique (Mexique, Montevideo, Buenos-Ayres), de Selys-Longchamps (1877) émit l'idée qu'il avait traversé l'Océan, transporté par des bourrasques pour se répandre dans l'ancien monde; S. Scudder (1878), se basant sur la rencontre au milieu de l'océan Atlantique septentrional à 1 200 milles des côtes (1865) d'un vol composé de cet Acridien, appuyait de son autorité l'hypothèse de Selys-Longchamps; C. Berg (1880) affirmait que les essaims de Sauterelles qui envahissent la République Argentine sont composés de

S. peregrina; Giglio-Tos adoptait la même opinion (1894, 1897). On ne s'étonnera pas d'après cela que le professeur Giard (1891), que S. Scudder (1899) admettent que le Criquet pèlerin est d'origine américaine.

» Il y a lieu d'être surpris que des naturalistes aussi distingués aient soutenu ou accepté cette hypothèse sans s'assurer au préalable de l'exactitude des déterminations spécifiques sur lesquelles elle était étayée, sans s'inquiéter des causes et des conséquences de l'entraînement des Acridiens migrateurs à travers les Océans.

» Nous ferons remarquer, d'une part, que les auteurs n'avaient pas à leur disposition les matériaux nécessaires pour définir les espèces; car les collections ne renferment pas des séries d'exemplaires de *Schistocerca* recueillis dans tous les pays qu'ils habitent aux différentes époques de l'année, séries qui seules permettent de connaître le degré de variabilité de chaque espèce et de préciser les caractères différentiels. Nous ferons observer, d'autre part, que les naturalistes étaient dans l'impossibilité de tenir compte des particularités que présentent les jeunes aux divers stades de leur évolution, particularités qui peuvent largement contribuer à la distinction des espèces.

» La constatation que nous avons faite de la grande variabilité des colorations et des maculatures des jeunes du *Schistocerca* de l'Amérique du Sud, dit *S. paranensis* Burm. ([1]), nous conduisait naturellement à penser que les adultes devaient offrir, indépendamment des variations de colorations saisonnières, des modifications de même nature. En effet, si l'on examine des séries de ces *Schistocerca* adultes, élevés en captivité ou capturés à l'air libre, on reconnaît que les maculatures, notamment celles des élytres, n'ont aucune fixité; il n'y a pas deux exemplaires, mâle ou femelle, qui soient semblables, il n'est pas deux individus dont les deux élytres portent des taches symétriques. D'après cela, bien que les auteurs, et même le plus récent S. Scudder, attachent assez d'importance aux maculatures de la région costale ou de la région distale des élytres pour en tirer des caractères spécifiques, on est en droit de conclure que les espèces qu'ils ont distinguées ne sont en réalité que des variétés d'une seule et même espèce. Si Scudder concède que le *S. cancellata* Serville pourrait n'être qu'une race de *S. americana,* il aurait pu pousser plus loin le sacrifice et admettre que d'autres formes sont seulement des variétés. Comparant les excellentes figures de jeunes et d'adultes de *S. americana* données par Howard, dans son travail

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXXI, p. 958.

sur cet envahisseur de l'Amérique du Nord (1895), avec de nombreux échantillons à tous les âges du *Schistocerca* appelé jusqu'ici *S. paranensis*, je fus frappé des ressemblances, je priai alors le savant directeur du Service entomologique des États-Unis de me communiquer des spécimens en nature; ce qu'il fit de la meilleure grâce. De la comparaison des jeunes aux différents stades de leur évolution, de l'examen des insectes adultes, j'acquis la conviction que le *S. paranensis* Burmeister n'était autre que le *S. americana* Drury.

» Les limites de la variation à tous les stades évolutifs reconnues, il devient possible d'établir avec certitude les caractères spécifiques du *S. americana* et de préciser ceux qui le différencient du *S. peregrina*, de façon à rendre toute confusion impossible.

» Les conditions de la vie des *Schistocerca* leur permettent-elles de franchir l'océan Atlantique? Les vents régnant à l'époque des migrations peuvent-ils les porter des côtes de l'Amérique vers celles de l'Afrique? Nos études vont nous fournir les arguments propres à trancher la question.

» Lorsque les Acridiens migrateurs se déplacent, ils quittent les points où ils ont couché dans la matinée lorsque le soleil commence à réchauffer l'atmosphère; voltigeant d'abord en rasant la terre, ce n'est qu'aux heures les plus chaudes qu'ils s'élancent dans l'espace et vont constituer ces vols immenses capables de voiler le soleil; dès 3^h ou 4^h du soir, alors que celui-ci baisse sur l'horizon, ils se rapprochent du sol pour trouver l'endroit propice où ils pourront trouver leur nourriture et passer la nuit. Le soir, ils sont donc forcés d'atterrir; s'ils se sont éloignés des côtes et s'ils ont gagné le large, ils cherchent à se poser sur la crête des vagues; mais, le crépuscule survenant, ils tombent à la mer; flottant alors pendant de longues heures, soutenus par leurs ampoules trachéennes gorgées d'air, lente est leur agonie; ils ne seront bientôt plus que des corps inertes que les vagues ballotteront de ci de là.

» Les Acridiens migrateurs ne peuvent donc normalement, par un temps calme, franchir au-dessus des mers que la distance qu'ils sont aptes à parcourir dans les heures chaudes du jour; mais ces mêmes Acridiens, surpris dans leurs déplacements par des vents violents, sont parfois emportés loin des continents. C'est ainsi que le *leste* des Caboverdiens, le *levante* des Canariens, l'*harmattan* des Sénégalais, en réalité le *siroco* soufflant du sud-sud-est peut entraîner avec lui les Criquets pèlerins les portant ainsi du Sahara aux Iles du cap Vert, aux Canaries, à Madère, aux Açores (H. Drouet,

1857; Fouqué, 1873) et même jusqu'en Angleterre (octobre 1869); ce sont eux que les navigateurs ont rencontrés dans leurs traversées de l'Atlantique nord, soit tombés à la mer, soit cherchant un refuge sur leurs navires (Hans Sloane, 16 novembre 1687; navire *Georgia*, 24 novembre 1811; Otto von Kotzebue, 23 octobre 1815; Ch. Darwin, janvier 1832; brick *Levant*, 13 septembre 1839; navire *Harrisburg*, 2 novembre 1865; Steindachner, décembre 1868, etc.), se trouvant quelquefois à des centaines de kilomètres des côtes.

» Dans l'Amérique du Sud, si le *zonda*, soufflant du nord et qui est l'équivalent du *siroco* africain, vient à surprendre les Criquets américains dans leur marche descendante et à les entraîner à travers les provinces de Santa-Fé, d'Entre-Rios et l'Uruguay, il les porte vers la mer à partir de la latitude de Buenos-Aires et de Montevideo, mais il ne peut leur faire franchir des milliers de kilomètres pour les conduire sur les côtes de la Colonie du Cap sans qu'ils soient engloutis dans les flots. Il est à noter que nous ne trouvons mentionnée nulle part la rencontre de sauterelles dans l'océan Atlantique au sud de l'Équateur. Les conditions biologiques comme les courants aériens s'opposent donc au passage du *Schistocerca* de l'Amérique en Afrique.

» En résumé, de même qu'il y a dans l'ancien continent un grand Acridien migrateur, le *Schistocerca peregrina* Olivier, dont l'aire de dispersion s'étend *au-dessus* de l'Équateur, dans le nord de l'Afrique et le sud de l'Asie, de l'océan Pacifique au golfe du Bengale, il existe dans le nouveau continent un grand Acridien migrateur, le *Schistocerca americana* Drury, dont l'aire de dispersion s'étend *au-dessus et au-dessous* de l'Équateur dans l'Amérique du Nord, l'Amérique centrale et l'Amérique du Sud. »

VITICULTURE. — *Les effets de la foudre et la gélivure.* Note de MM. **L. Ravaz** et **A. Bonnet**, présentée par M. Prillieux.

« La foudre, quand elle frappe des végétaux à grand développement, les arbres forestiers, par exemple, laisse toujours des traces bien nettes de son action : fissures, déchirures ou éclats des branches et du tronc (1). Sur la vigne conduite en souche basse ses effets immédiats sont généralement moins apparents. Il est rare qu'elle déchire ou brise en éclats les bras de la

(1) Hartig, *Neue Beobachtungen über Blitzbeschädigungen der Baüme*, 1899.

tige. Aussitôt après sa chute, rien ne distingue d'ordinaire les souches atteintes des autres; et les altérations qui se forment quelque temps après ne paraissent pas en être forcément la conséquence : il peut donc y avoir doute sur leur origine. Ce doute disparaît en partie quand on sait à la suite de quelles circonstances elles se sont produites; il n'existe plus quand les souches atteintes sont au-dessous ou dans le voisinage d'un arbre foudroyé.

» Néanmoins, nous avons tenu à reproduire expérimentalement sur la vigne les altérations si caractéristiques de la foudre que nous avons décrites il y a deux ans [1]. L'obligeant concours que notre collègue M. Houdaille nous a prêté nous a permis de réaliser le dispositif nécessaire.

» Au mois de juin dernier, quatre souches élevées en pots, mais plutôt peu vigoureuses, ont été soumises, deux d'entre elles à l'action d'étincelles électriques, et les deux autres, pendant une minute, à l'action d'un courant électrique. Après l'électrisation, elles ont été laissées à l'air libre, à côté des souches témoins, et elles ont reçu les soins de culture ordinaires.

» L'électricité statique n'a produit que des blessures superficielles et sans intérêt. Par contre, l'électricité dynamique a provoqué sur les rameaux herbacés la formation des lésions importantes qui sont indiquées dans la colonne de gauche du Tableau suivant :

Altérations produites par l'électricité dynamique.	*Altérations attribuées à la gélivure.*
» A l'extérieur : dessiccation et chute du sommet des rameaux; formation d'un rameau secondaire sur le nœud sain le plus élevé au-dessus des mérithalles malades; les feuilles placées sur le trajet du courant restent vivantes, quelques-unes rougissent; arrêt momentané de la croissance en diamètre de quelques parties des mérithalles, qui se colorent en rouge brun; les nœuds restent plus sains; présence de ponctuations en relief sur l'écorce et, plus tard, de crevasses profondes. » A l'intérieur des rameaux : destruction de la moelle, du bois, des fibres péricycliques et libériennes, de l'épiderme, en un mot de tous les tissus secs; résistance	» A l'extérieur : l'altération débute toujours par le sommet herbacé des rameaux, qui sèche rapidement en s'aplatissant et en se rétrécissant fortement au niveau des nœuds; ramifications nombreuses sur les rameaux principaux au-dessus des parties malades; les feuilles restent généralement vertes; quelques-unes rougissent; altérations sur les mérithalles en bandes longitudinales ou en plaques d'un brun rougeâtre, puis d'un brun foncé, qui finissent par gagner tout le mérithalle; excoriation plus ou moins profonde de l'écorce; prolifération très abondante de ponctuations et le rameau se fend jusqu'à la couche génératrice.

(1) L. Ravaz et A. Bonnet, *Effets de la foudre sur la vigne* (*Ann. E. N. A. M.*, 1899).

plus ou moins marquée des tissus aqueux de l'écorce, de l'assise génératrice, qui prolifère d'abord d'une manière désordonnée et finit cependant par produire du bois et du liber normaux; formation d'ilots de tissus morts ou altérés notamment dans l'écorce, qui s'entourent d'une couche de liège ou d'un cambium qui produit du bois en dedans et du liber en dehors; éclatement de l'écorce altérée par la poussée des tissus sous-jacents; formation de crevasses plus ou moins cicatrisées. Les altérations sont toujours plus importantes au sommet qu'à la base du sarment.

» A l'intérieur des rameaux : le bois paraît desséché, on ne peut y observer aucun parasite; la moelle est réduite ou disparue; le canal médullaire est vide en partie; les éclatements intéressant toute l'écorce jusqu'au niveau de la couche génératrice sont suivis par des phénomènes de cicatrisation parfois très exagérés; il y a prolifération exagérée de la couche génératrice; la dessiccation du sarment progresse nettement du haut en bas : C'est-à-dire exactement les altérations externes et internes que nous avons décrites sur les vignes foudroyées en plein champ.

» Dans la colonne de droite du Tableau précédent, nous avons énuméré les lésions attribuées à une maladie de la vigne appelée *gélivure;* on voit qu'elles sont identiques à celles que la foudre produit. Mais dans les tissus dits atteints de gélivure, on a signalé la présence de bactéries; leur inoculation plusieurs fois répétée n'a abouti qu'à des résultats négatifs. Il faudrait donc en conclure qu'elles ne jouent aucun rôle dans la production des lésions où on les trouve. En fait, leur présence n'est pas constante, et, quand elles existent, c'est dans les tissus très altérés où, d'ailleurs, elles sont souvent remplacées par des champignons saprophytes divers. Dans les sarments foudroyés ou électrisés que nous avons étudiés il y a aussi parfois, mais non toujours, tantôt des bactéries, tantôt des champignons qui ne sont intervenus qu'après coup, et qui n'existent jamais que dans les parties complètement altérées. Leur rôle est donc nul dans la formation des altérations.

» De l'étude comparée des rameaux foudroyés naturellement et artificiellement et des rameaux dits atteints de *gélivure,* il résulte : 1° que les altérations qu'ils portent sont identiques; 2° qu'elles sont dues uniquement à la foudre; 3° que la gélivure doit être rayée de la liste des maladies microbiennes de la vigne. »

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'âge de la teschénite.* Note de M. **P. Choffat**, présentée par M. Michel Lévy.

« On admet généralement que les éruptions de teschénite ont eu lieu à l'époque tertiaire, mais jusqu'à ce jour on n'en avait pas de preuves directes, car les gisements de Silésie, de Moravie et du Caucase se présentent sous forme de filons dans le Jurassique ou le Crétacique, ce qui

est aussi le cas pour les gisements portugais que j'ai fait connaître avec M. J. Mac-Pherson, en 1882 ([1]). Deux années plus tard ([2]), en mentionnant la découverte d'un nouveau gisement de teschénite à Fonte-da-Bica, près de Rio-Maior, j'ajoutais : « Je ne serais pas loin de croire que l'ophite, » la teschénite et les basaltes sont le produit d'une même éruption. »

» Depuis lors, j'ai eu l'occasion d'observer de nouveaux affleurements au nord du Tage, mais ils sont aussi en filons dans le Jurassique et n'apportent pas de nouveaux documents pour en fixer l'âge. Dernièrement j'ai eu la bonne fortune de découvrir un vaste affleurement de cette roche dans la nappe basaltique des environs de Lisbonne.

» Cette nappe repose sur le Crétacique, généralement sur le Turonien, et est parfois directement recouverte par des strates marines appartenant à l'Aquitanien, tandis que sur d'autres points il y a entre deux un complexe de conglomérats avec marnes et calcaires ne contenant pas de fossiles. Elle peut donc appartenir soit à l'Oligocène, soit à l'Eocène.

» Ce manteau basaltique est formé par une alternance de tuf basaltique, de basalte compact et de marnes rouges, contenant du tuf et par places des coquilles terrestres, ne dévoilant rien quant à l'âge. Elles sont nettement stratifiées, ce qui est aussi très fréquemment le cas pour le tuf basaltique.

» Ce complexe a une puissance très variable; elle atteint 200^m à une faible distance de points où il manque complètement.

» La nappe basaltique forme un synclinal de 8^{km} de largeur entre les voûtes crétaciques de Lisbonne et de Bellas. A environ 400^m au sud de cette dernière, immédiatement au nord du hameau de Falagueiras, se trouve une petite voûte turonienne secondaire, n'ayant que 50^m de largeur sur environ 500^m de longueur, et dont les strates plongent vers le nord et vers le sud, sous des angles de 50° à 70°.

» La nappe basaltique a été plissée conjointement au calcaire, et forme une série de collines orientées de l'est à l'ouest. L'une d'entre elles, ayant à son pied le hameau de Falagueiras, présente un beau découvert.

» On peut y constater que le basalte y contient une inclusion de teschénite ayant 25^m de puissance au minimum. M. Lacroix a décrit cette roche à l'Académie, dans la séance du 7 mai 1900.

» J'ai suivi cette teschénite vers l'est, au pied des autres collines de basalte, jusqu'au delà des moulins de la Serra de S. Marco, soit sur une longuenr de plus d'un kilomètre. Du côté de l'ouest, la terre végétale empêche d'observer la roche en place,

---

([1]) *Note sur les vallées tiphoniques et les éruptions d'ophite et de teschénite en Portugal* (*Bulletin de la Soc. géol. de France*, 1882, vol. X, p. 267).

([2]) *Nouvelles données sur les vallées tiphoniques et sur les éruptions d'ophite et de teschénite en Portugal* (*Jornal de Sciencias mathém.*, etc., t. XXXIX, 1884 et *Communicaçoes da Secçao dos trabalhos geologicas*, t. I, p. 121).

mais je suppose que la teschénite existe aussi sur le flanc de la colline de Penedo, cer j'en ai trouvé un gros morceau isolé.

Sud — Nord

Turonien — Chemin — Altitude 120^m

Falagueiras. Échelle 1 : 2000 hauteur et distances.

» β^1 Tuf basaltique rougeâtre, en bancs minces.

» *m* Marnes rouges, bien litées, avec intercalations de tufs. Ces marnes plongent régulièrement vers le sud sous un angle moyen de 45°, mais au contact du basalte une faille ou un glissement a produit des irrégularités.

» β^2 Basalte peu compact, sans stratification.

» β^3 Basalte stratifié, relevé verticalement, puis plongeant vers le sud sous un angle de 70° à 75°.

» β? Roche peu consistante, à petits cristaux, paraissant être un tuf basaltique.

» θ Teschénite à grandes baguettes d'augite, en général fortement décomposé, sauf de gros blocs, plus résistants. Par places les cristaux sont petits et la roche affecte l'aspect du tuf basaltique.

» θ^1 Teschénite typique, en contact avec une roche à grands cristaux, fortement décomposée.

» $\beta ?^1$ Roche à petits cristaux, analogue à β?, stratifiée, plongeant sous un angle de 80°.

» β^4 et β^5 Basalte peu compact et tuf basaltique.

» La décomposition de la roche aux points de contact ou de passage entre la teschénite et le basalte ne me permet pas d'affirmer que ce n'est pas un filon, mais un examen attentif m'a laissé l'impression qu'il s'agit d'interstratification avec passage entre les deux roches. Cette tendance à la formation de la teschénite n'aurait existé que sporadiquement, car c'est en vain que j'ai cherché à retrouver cette roche au nord de la voûte crétacique.

» Cette absence parlerait en faveur d'un filon, mais il est possible que l'épaisseur du complexe basaltique au nord de la voûte soit plus faible que celle des strates de basalte inférieures à la teschénite; elle ne peut donc pas être prise en considération.

» Il résulte de ce qui précède que la teschénite de Falagueiras est incontestablement tertiaire. S'il s'agit d'interstratification, elle serait éocène

ou oligocène, tandis qu'elle peut être un peu plus récente s'il s'agit d'un filon, ce qui est le moins probable. »

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 25 février 1901.

Banque de France. Assemblée générale des actionnaires de la Banque de France du 31 *janvier* 1901 *sous la présidence de M. G. Pallain, Gouverneur. Compte rendu, au nom du Conseil Général de la Banque, et Rapport de MM. les Censeurs.* Paris, Paul Dupont, 1901; 1 fasc. in-4°.

Journal de la Société nationale d'Horticulture de France. Liste générale des Membres de la Société arrêtée au 1er *janvier* 1901. Paris; 1 fasc. in-8°.

Société de Secours aux Blessés militaires des Armées de terre et de mer, Croix Rouge Française : Bulletin mensuel, 37e année, IVe série, n° 28, janvier 1901. Paris, A. Lahure; 1 fasc. in-8°.

Monthly pilot Charts of the North Atlantic and Mediterranean 1901; january. Londres, Meteorological Office; 1 feuille, format colombier.

Jahrbücher der K. K. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus; Jahrgang 1898, Bde XXXV u. XXXVI, 1e Theil. Vienne, 1900; 2 fasc. in-4°.

Veröffentlichung der K. Wurtemb. Kommission für die internationale Erdmessung; IV. Heft. Stuttgart, 1901; 1 fasc. in-4°.

Die Elemente des Erdmagnetismus und ihre saecularen Aenderungen während des Zeitraumes 1550 *bis* 1915, von Dr H. Fritsche; Publication III, Saint-Pétersbourg, 1900; 1 fasc. in-8°.

The Quarterly Journal of the Geological Society; vol. LVII, part 1, february 1901. Londres, 1 fasc. in-8°.

Wisconsin Geological and natural History Survey; bul. n° V, Educational Series, n° 1. Madison, Wis., 1900; 1 fasc. in-8°.

Bulletin of the Museum of Comparative Zoölogy at Harvard College; vol. XXXVIII, Geological Series, vol. V, n° 1. Cambridge, Mass.; 1900; 1 fasc. in-8°.

Transactions of the American Mathematical Society; vol. II, number 1, january 1901. Lancaster, Pa.; 1 fasc. gr. in-8°.

Rendiconto dell' Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche; serie 3ª, vol. VII, fasc. 1, gennaio 1901. Naples; 1 fasc. in-8°.

Ouvrages reçus dans la séance du 4 mars 1901.

Les Phénomènes électriques et leurs applications; étude des transformations de l'énergie électrique, par Henry Vivarez. Paris, G. Carré et C. Naud, 1901; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Mascart.)

Traité théorique et pratique d'Électrométallurgie, par Adolphe Minet. Paris, Ch. Béranger, 1901; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Mascart, pour le Concours du Prix Gaston Planté.)

Les Unités de la Force..., par Ad. Gadot. Paris, impr. L. Brou, 1900; 1 fasc. in-8°.

État ancien du littoral Gascon, par Saint-Jours. Bordeaux, impr. G. Gounouilhou, 1901; 1 fasc. in-16. (Hommage de l'Auteur.)

Bulletin des séances de la Société nationale d'Agriculture de France, t. LXI, n° 1, année 1901. Paris, Chamerot et Renouard; 1 fasc. in-8°.

Mémoires et Compte rendu des travaux de la Société des Ingénieurs civils de France; 6e série, 54e année, n° 1; Bulletin de janvier 1901. Paris; 1 fasc. in-8°.

Excursion géologique dans le Nord de la Russie. Sur les fouilles de 1899 *de débris de Vertébrés dans les dépôts permiens de la Russie du Nord*, par V. Amalitzky. (Exposé fait à l'Assemblée générale de la Soc. Imp. des Naturalistes à Saint-Pétersbourg, le 28 décembre 1899.) S. l. n. d.; 1 fasc. in-8°.

Asie centrale, Chine septentrionale et Nan-Shan, ... par V.-A. Obroutchef; t. II. Saint-Pétersbourg, 1901; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'Auteur.)

The distribution of rainfall over the land, by Andrew-J. Herbertson. Londres, John Murray, 1901; 1 fasc. in-8°.

On the results of a Deep-Sea sounding Expedition in the North Atlantic during the summer of 1899, by R.-E. Peake. Londres, J. Murray, 1901; 1 fasc. in-8°.

Quatre opuscules *sur la Physiologie*, par E. Crisafulli. Naples et Palerme, 1900; 4 fasc. in-8°.

Synopsis of a Treatise on Atoms and Energies, by D.-A. Murray. S. l. n. d.; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'Auteur.)

Les Faux en écriture et la Photographie au service de la Justice, communication faite au 4e Congrès international de Chimie appliquée tenu à Paris le 23 juillet 1900, par Stéphane Minovici. Bucarest, 1900; 1 fasc. in-8°.

Bergens Museum. Aarsberetning for 1900. Bergen, 1901; 1 fasc. in-8°.

Histoire de l'Observatoire de Physique central pour les premières 50 *années de son existence,* 1849-1899, par le directeur M. Rykatchew; 1re partie. Saint-Pétersbourg, 1900; 1 vol. in-4°.

Annales de l'Observatoire de Physique central Nicolas, publiées par M. Rykatchew; année 1898, 1re et 2e Parties. Saint-Pétersbourg, 1899; 2 vol. in-4°.

Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, Classe physico-mathématique; vol. VIII, n° 8; vol. IX, nos 3 et 7. Saint-Pétersbourg, 1899-1900; 3 fasc. in-4°.

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 18 mars 1901.)

Note de M. *de Forcrand,* Vaporisation et hydratation du glycol éthylénique :

Page 689, ligne 26, *au lieu de* au moins un hydrure, *lisez* au moins un hydrate.

Page 690, Note au bas de la page, ligne 2, *au lieu de* sont les densités du glycol, *lisez* sont les chaleurs de dissolution du glycol.

Note de M. *P. Vignon,* Sur l'histologie de la branchie et du tube digestif, chez les Ascidies :

Page 716, ligne 2, *au lieu de* globules sanguins non amiboïdes, *lisez* éléments sanguins non sphériques.